

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní obor: Geologie



Vendula Natherová

Mineralogie strusek ze zpracování mědi v 11.-13. století př. n. l. na lokalitě Timna (Izrael)
Mineralogy of slags originating from copper production dated to 11th-13th centuries BCE
at Timna (Israel)

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D

Praha, 2019

Poděkování

Analytické práce byly podpořeny grantem Grantové agentury ČR č. 19-185135, bez jehož přidělení by práce nemohla být natolik rozsáhlá a musela by se omezit v použitých analytických metodách.

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a trpělivost při konzultacích a vypracování této bakalářské práce.

Dála bych chtěla poděkovat analytickým laboratořím ÚGMNZ zejména: ing. Věře Vonáskové, Lence Jílkové (silikátová analýza, stopové prvky), doc. Petru Drahotovi (XRD), Dr. Radimu Jedlíčkovi (SEM, EPMA) a Dr. Adamu Culkovi (Ramanovská mikrospektrometrie).

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 11. 7. 2019

Vendula Natherová

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá celkovým chemismem a mineralogickým složením starověkých strusek z metalurgie mědi z období pozdní doby bronzové až pozdní doby železné z lokality Timna v Izraeli. Cílem práce bylo charakterizovat struskové vzorky pomocí kombinace optické a skenovací mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy, elektronové mikroanalýzy a Ramanovské mikrospektrometrie za účelem zjištění podmínek prehistorického hutního procesu. Strusky jsou tvořeny zejména silikáty (fayalitem, klinopyroxenem), silikátovým sklem a fázemi spinelového typu. Ve struskové matici se také nacházejí zrna křemene pocházející z neroztavené hlušiny. Měď se vyskytuje jako kovová sloučenina nebo je vázána zejména v sulfidech a tvoří drobné inkluze v silikátové matici. Proces krystalizace a solidifikace struskové taveniny probíhal velmi rychle jak ukazují například skeletické textury krystalů olivínu nebo přítomnost skla. Tavení rudy probíhalo při teplotách až 1300 °C, což dokládá pozice analýz strusek v ternárním diagramu $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$. Celkové chemické a mineralogické složení strusek je ovlivněno zdrojovou rudou, přidávanými tavidly, topivem i rychlostí chladnutí. Koncentrace Cu ve struskách (0,5-1,5 hm.%) a indexy viskozity blízké hodnotě 1 ukazují na nízkou viskozitu struskové taveniny a tedy poměrně vysokou efektivitu starověké metalurgie při separaci Cu. Přítomnost sekundárních minerálů Cu s Cl (např. atacamitu) ukazuje na dlouhodobé zvětrávací procesy v prostředí s vysokým obsahem solí.

Abstract

This bachelor thesis focuses on bulk chemical and mineralogical compositions of prehistoric slags from copper metallurgy dated to the Late Bronze Age to early Iron Age at the Timna site in Israel. The aim of this thesis was to characterize slag samples using a combination of optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, electron microprobe analysis and Raman spectroscopy to depict conditions of prehistoric smelting process. Slags are mainly composed of silicates (fayalite, clinopyroxene), silicate glass and spinel-family oxides. Grains of quartz occasionally found in the slag matrix correspond to non-melted gangue. Copper either occurs as metallic phase or is bound in sulphides, which form inclusions trapped within the silicate matrix. The crystallization and solidification process was probably relatively fast as revealed skeletal textures of olivine and the presence of glass. Ore melting occurred at temperatures up to 1300 °C, which is demonstrated by position of bulk chemical compositions of slags in the ternary $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ diagram. The ore composition, melting agents, fuel and cooling regime influence bulk chemical and mineralogical compositions of slags. Copper concentrations in slags (0.5-1.5 wt.%) and viscosity indices (exhibiting values close to 1) indicate low slag viscosity and thus relatively high Cu separation efficiency during the prehistoric smelting process. The occurrence of secondary Cu minerals with Cl (e.g., atacamite) indicates that slags underwent long-term weathering processes under conditions with high salt concentrations.

Obsah

1. Úvod	1
2. Strusky z metalurgie mědi.....	2
2.1 Chemismus strusek z metalurgie mědi.....	2
2.2 Mineralogie strusek z metalurgie mědi	3
2.3 Tavidla a teploty tavení při metalurgii mědi.....	6
3. Archeologické lokality Timna a Faynan	8
3.1 Zpracování měděné rudy v oblasti Timny.....	8
3.2 Datování těžby a metalurgie na lokalitě Timna	10
3.3 Konstrukce metalurgických pecí v oblasti Levanty	11
4. Materiál a metodika	13
4.1 Odběr a příprava vzorků	13
4.2 Celková chemická analýza.....	14
4.3 Mineralogická analýza	14
5. Výsledky	15
5.1 Celkový chemismus	16
5.2 Fázové složení.....	17
5.3 Krystalochemie jednotlivých fází	18
5.3.1 Olivín.....	19
5.3.2 Klinopyroxen.....	19
5.3.3 Sklo	23
5.3.4 Oxidy spinelového typu.....	25
5.3.5 Ostatní fáze	29
6. Diskuze	30
7. Závěr	32
Použitá literatura.....	32

Seznam obrázků:

- Obr. 1: Ternární diagram anortit-SiO₂-FeO.
- Obr. 2: Tvary krystalů olivínu při různých rychlostech chladnutí strusky.
- Obr. 3: Závislost rychlosti ochlazování strusky na tvaru krystalů olivínu.
- Obr. 4a: Typické fáze a textury olivínu v masivní strusce.
- Obr. 4b: Dendritický krystal olivínu připomínající peříčko.
- Obr. 4c: Jehličkovité krystaly olivínu.
- Obr. 4d: Porfyrické krystaly olivínu a spinel.
- Obr. 5: Ilustrace technologických procesů metalurgického zpracování rud kovů ve středověku.
- Obr. 6a: Lokalizace nalezišť Timna, Faynan a Abu Matar.
- Obr. 6b: Mapa archeologických nalezišť na lokalitě Timna.
- Obr. 7a: Detail těžené měděné rudy v pískovci.
- Obr. 7b: Přípovrchové měděné doly.
- Obr. 7c: Celkový pohled na lokalitu 2 v údolí Timna.
- Obr. 7d: Fragmenty strusky z odběrové lokality.
- Obr. 8a: Schéma rekonstrukce tavicí pece z Timny.
- Obr. 8b: Relikt hliněné pece z lokality odběru vzorků.
- Obr. 8c: Rekonstrukce hliněné pece včetně umístění měchů.
- Obr. 8d: Struskový fragment z lokality č.2.
- Obr. 9: Makrofotografie odebraných vzorků.
- Obr. 10: Ternární diagram systému SiO₂-CaO-FeO pro určení teploty tavení struskového skla.
- Obr. 11: Rentgenové difraktogramy zkoumaných vzorků strusek.
- Obr. 12a: Skeletické krystaly olivínu s lemem v matrix tvořené sklem.
- Obr. 12b: Inkluze kovelínu s alteračním lemem tvořeným atacamitem.
- Obr. 12c: Porfyrický krystal olivínu.
- Obr. 12d: Olivín vykryštalizovaný během rychlého chladnutí strusky.
- Obr. 12e: Zrno neroztaveného křemene z hlušiny.
- Obr. 12f: Inkluze kovové mědi s lemem tvořeným atacamitem.
- Obr. 12g: Čtvercové krystaly spinelu s kovovou mědí.
- Obr. 12h: Drobné krystaly spinelu a olivínu ve sklovité matrix.
- Obr. 13: Ramanovská spektra silikátů a silikátového skla ze strusek z lokality Timna.
- Obr. 14: Ramanovská spektra sulfidických a oxidických fází ze strusek z lokality Timna.
- Obr. 15: Ternární diagram systému Cu-Fe-S při teplotě 800°C.

Seznam tabulek:

Tab. 1: Příklady analýz chemického složení prehistorických strusek z metalurgie Cu.

Tab. 2: Příklady a relativní zastoupení fází vyskytujících se ve starověkých struskách z výroby mědi.

Tab. 3: Výsledky datování prehistorických strusek pomocí remanentní magnetizace.

Tab. 4: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.

Tab. 5: Kalibrace přístroje analytické čáry prvků pro měření sulfidů a metalických fází pomocí EPMA.

Tab. 6: Výsledky silikátové analýzy a analýzy stopových prvků vzorků strusek z lokality Timna.

Tab. 7: Vybrané mikrosondové analýzy olivínů ze strusek z lokality Timna.

Tab. 8: Vybrané mikrosondové analýzy klinopyroxenů ze strusek z lokality Timna.

Tab. 9 Vybrané mikrosondové analýzy skel ze strusek z lokality Timna.

Tab. 10: Vybrané mikrosondové analýzy spinelů ze strusek z oblasti Timna.

Tab. 11: Vybrané mikrosondové analýzy oxidů železa a baritu ze strusek z lokality Timna.

Tab. 12: Výsledky Ramanovské mikrospektrometrie a porovnání s literárními daty.

Tab. 13: Vybrané mikrosondové analýzy sulfidů a kovových fází.

Tab. 14: Vybrané mikrosondové analýzy zvláštních fází chloridů, sekundárních solí a oxidů mědi.

1. Úvod

Tato bakalářská práce se věnuje starověkým hutnickým struskám z 11.-13. století př. n. l. z izraelského údolí Timna. Archeologické výzkumy na této lokalitě i na blízké lokalitě Faynan v Jordánsku ukázaly, že hutnická činnost v dané lokalitě započala již rané době bronzové, což dokazují nálezy keramických střepů odlévacích nádob, zbytků pecí a výskyt strusek. Strusky zde vznikaly jako odpad z tavení měděné rudy, která zde byla těžena a dále zpracovávána (Hauptmann, 2007; Peters et al., 2018).

Přestože mineralogie prehistorických strusek ze zpracování mědi z lokality Timna byla v několika pracích rámcově studována (Zwicker et al., 1975; Bachmann, 1982; Krawczyk a Keesmann, 1988), cílem této bakalářské práce je pokusit se stanovit především efektivitu separace kovu a detailněji stanovit chemické a mineralogické složení vybraných vzorků strusek z této lokality pomocí kombinace moderních analytických metod, jako například rentgenové difrakční analýzy, Ramanovská mikrospektrometrie a elektronové mikroskopie (SEM) a mikroanalýzy (EPMA). Analýzou strusek lze pomocí takové kombinace metod mnohdy zjistit druh taveného materiálu, teplotní a redukčně-oxidační podmínky během výroby, přidávaná taviva, viskozitu taveniny, efektivitu výroby, provenienci rudy a výrobní postup obecně (Hauptmann, 2007; Manasse a Mellini, 2002).

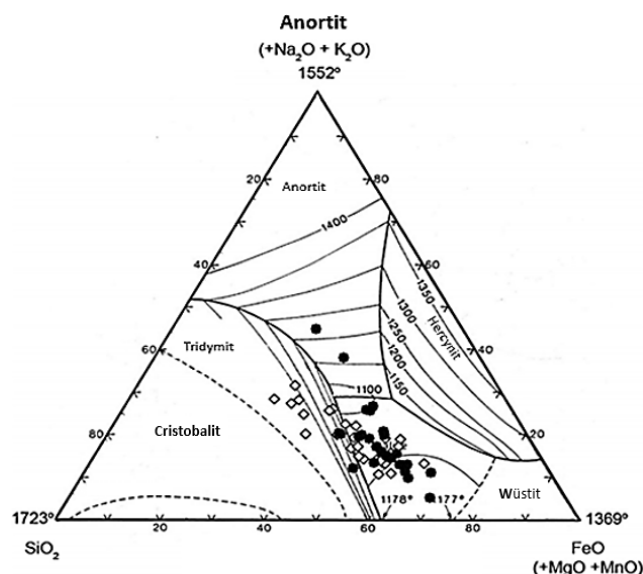
2. Strusky z metalurgie mědi

2.1 Chemismus strusek z metalurgie mědi

Strusky mohou vznikat přirozeně jako doprovodný produkt při vulkanické aktivitě nebo při zahřívání a tavení hmot člověkem, především během metalurgických procesů jako odpadní produkt při výrobě kovů. Hustota taveniny je závislá na složení zdrojové rudy a také teplotě tavení. Viskozitu strusky mohou ovlivnit přidané oxidy, některé viskozitu zvyšují (SiO_2 , Al_2O_3), jiné snižují (CaO) (Bachmann, 1982).

Chemismus bývá ovlivněn i přidávanými tavidly. Často se může ve strusce objevit materiál přímo z tavicí pece, například vyzdívka, kousky jílu nebo kamenných bloků, ze kterých je pec zkonstruována. Strusky také obsahují i zbytky paliva, převážně dřevěného uhlí a také popelu a fragmenty hlušiny z rudy. Na konečném mineralogickém a chemickém složení se podílí fyzikálně-chemické podmínky, za kterých byla struska vytvořena, patří sem zejména dosažená teplota v peci, přívod vzduchu, doba setrvání strusky v peci, podmínky chladnutí a po odpichu strusky z pece nakonec proces zvětrávání, který je závislý na čase, podnebí a způsobu uložení (Bachmann, 1982). V historických struskách z metalurgie mědi často nacházíme zvýšené koncentrace dalších prvků, například arsenu, jenž v malém množství zvyšuje pevnost mědi nebo cín, který zase snižuje teplotu tavení mědi. Porézní strusky bývají obecně méně obohaceny kovovými prvky na rozdíl od strusek masivních, vykazují také nižší indexy viskozity (Bachmann, 1982; Kierczak a Pietranik, 2011).

Celkového chemismu strusek se velmi často využívá ke stanovení průměrné teploty tavení v pecích jak ukazuje obrázek 1, kde strusky z doby bronzové z oblasti Řecka vykazovaly teploty tavení mezi 1100 a 1250 °C (Georgakopoulou et al., 2011).



Obr. 1: Ternární diagram anortit-SiO₂-FeO s vyznačením chemismu prehistorických strusek z výroby mědi z oblasti Řecka (Georgakopoulou et al., 2011).

Tab. 1: Příklady analýz chemického složení (pre)historických strusek z metalurgie Cu z různých oblastí.

Autor	Sáez et al. (2003)	Georgakopoulou et al. (2011)	Krismer et al. (2013)	Addis et al. (2016)	Kierczak a Pietranik (2011)
Lokace	Španělsko	Řecko	Rakousko	Itálie	Polsko
Stáří	Raná doba bronzová	Raná doba bronzová	Raná doba bronzová	Pozdní doba bronzová	Středověk
ID vzorku	5231	FOU 1	Kie 29	LU-G72	JK0101
SiO ₂	61,9	35	31,6	54,54	43,3
TiO ₂	1,66	0,1	0,14	0,3	0,38
Al ₂ O ₃	14,99	4,5	1,85	8,03	7,46
FeO	-	53	-	-	39,35
Fe ₂ O ₃	10,16	-	-	27,39	-
Fe ₃ O ₄	-	-	23,49	-	-
MnO	0,43	0,9	0,29	0,2	0,15
MgO	2,78	0,6	7,36	2,95	1,54
CaO	1,37	1,8	17,38	2,34	1,16
Na ₂ O	1,25	0,5	0,8	0,11	0,32
K ₂ O	1,62	0,4	0,76	0,97	1,98
P ₂ O ₅	0,18	-	1,22	0,21	0,15
ZnO	-	-	3,15	-	-
CuO	-	2,8	-	-	-
S	-	-	0,59	1,18	0,59
Kovy (ppm)					
Cu	2780	-	32 820	12500	7230
Pb	249	-	1	900	19
Zn	132	549	-	-	748
As	-	<100	2079	-	92

2.2 Mineralogie strusek z metalurgie mědi

Z mineralogického hlediska jsou strusky tvořeny především sklem, které jako základní hmota vyplňuje prostory mezi jednotlivými zrny ostatních fází, dále rozlišujeme sklo povrchové, které chladne velmi rychle bez krystalizace dalších fází na přímém kontaktu s nádobou nebo tyglíkem, do které je strusková tavenina vypuštěna (Ettler, 2000).

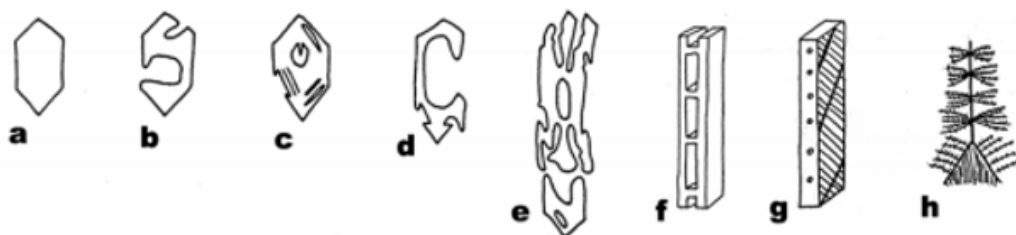
Strusky však nejsou tvořeny pouze fázemi krystalizujícími z roztavené zdrojové rudy. Zvláště během historických tavicích procesů se díky nízkým teplotám neroztavila všechna ruda dokonale a proto můžeme najít ve strusce zbytky neroztavené nebo částečně natavené hlušiny, přísad nebo zdrojové rudy. Ty pak lze použít k odvození původního zdroje těžené rudy.

Díky malému objemu a rychlému chlazení taveniny se archeometalurgické strusky skládají většinou z jemnozrnné směsi různých fází. Často je však obtížné tyto fáze identifikovat pomocí optické mikroskopie, s výjimkou hlavních složek jako je olivín $[(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4]$, fáze spinelového typu (zejména magnetit, Fe_3O_4) a pyroxen (obecný vzorec: $\text{M}_2\text{M}_1\text{Si}_2\text{O}_6$). Historii chlazení strusky zkoumá makroskopická petrografie pomocí tvaru, velikosti a orientace zrn. Strusky s delší dobou chlazení vykazují vyšší zastoupení krystalických fází, obsahují méně skla a jsou odolnější vůči povětrnostním vlivům (Kierczak a Pietranik, 2011).

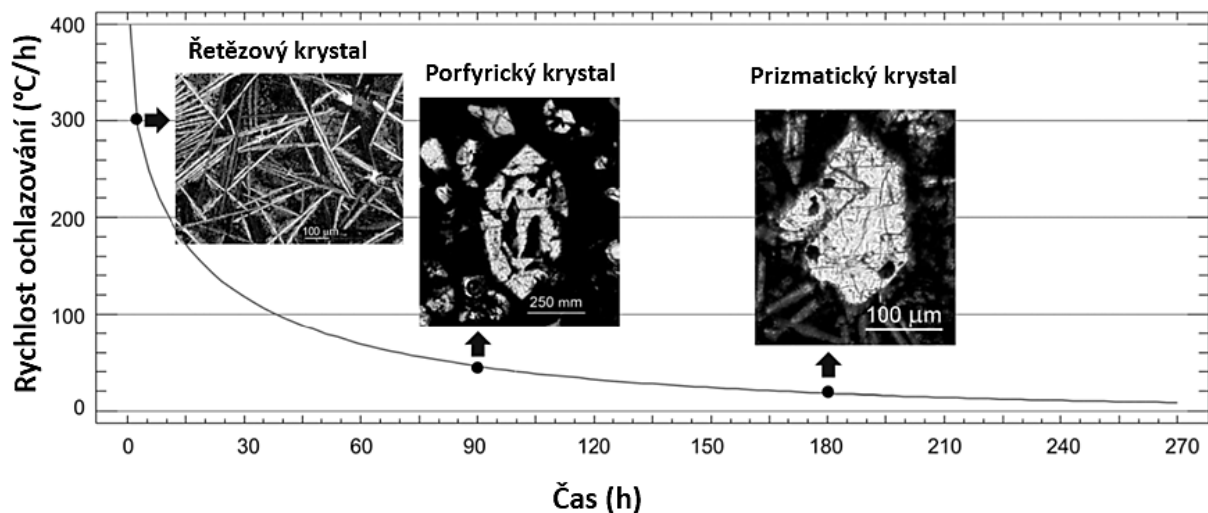
Tab. 2: Příklady a relativní zastoupení fází vyskytujících se ve starověkých struskách z výroby mědi.

Autor	Sáez et al. (2003)		Addis et al. (2016)	
Lokace	Španělsko		Itálie	
Stáří	Raná doba bronzová		Pozdní doba bronzová	
ID vzorku	3544	5090	LU-G72	LU-G57
Olivín $[(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4]$	*	*	**	**
Křemen $[\text{SiO}_2]$	**	***	***	***
Plagioklas $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	*	**		
Klinopyroxen $[\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6]$	*	*	*	*
Magnetit $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$	**	*	*	*
Kuprit $[\text{Cu}_2\text{O}]$		*		
Cristobalit $[\text{SiO}_2]$			*	*

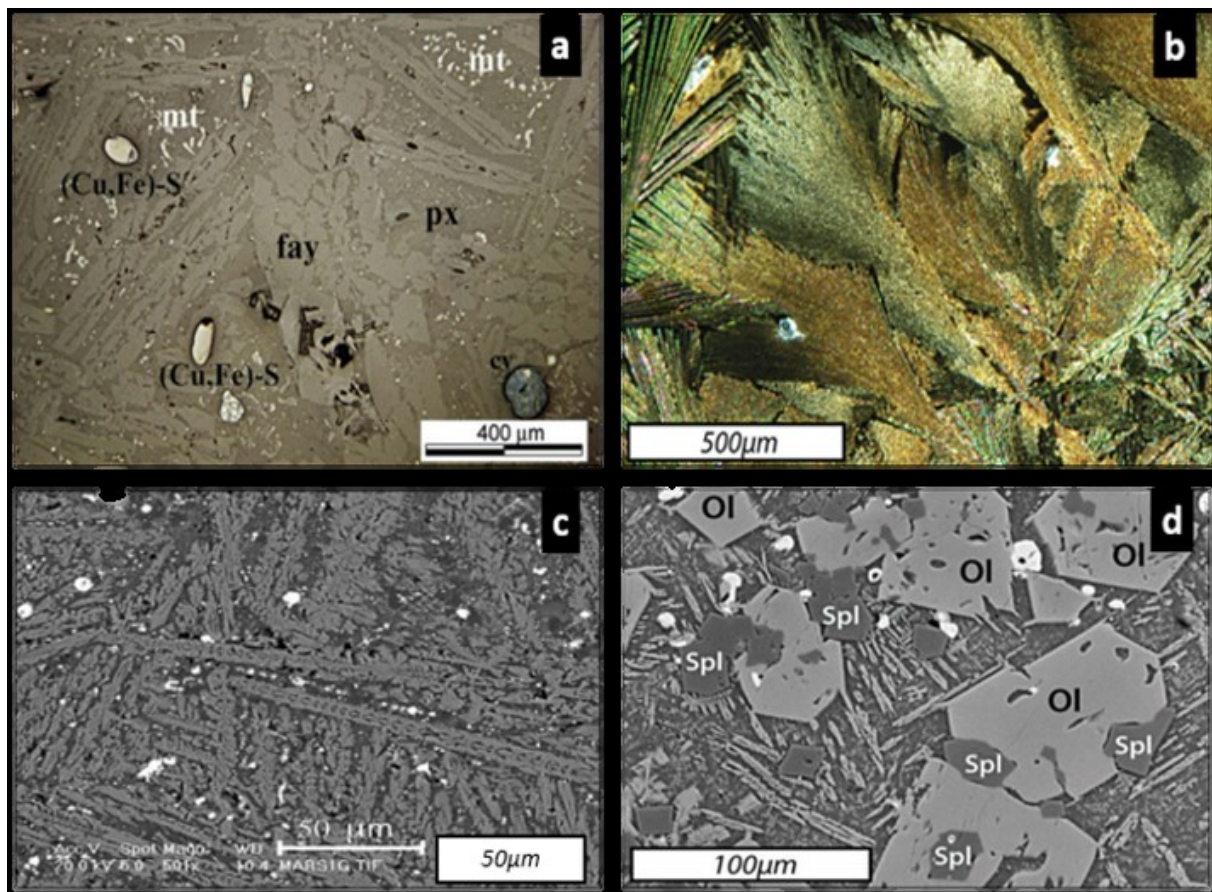
Mezi nejčastěji krystalizující charakteristické fáze ve struskách patří olivín $[(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4]$. Při krystalizaci z taveniny vytváří olivín krystaly různých tvarů a velikostí v závislosti na rychlosti chladnutí taveniny podobně jako u vulkanických hornin (obr. 2, 3 a 4). Při rovnovážné krystalizaci, probíhající blízko bodu tavení, vznikají dobře omezená zrna olivínu (obr. 2a-d, 3 a 4d).



Obr. 2: Tvary krystalů olivínu při různých rychlostech chladnutí strusky. a) Dobře omezený krystal ($0\text{-}5^\circ\text{C/h}$); b) Porfyrický olivín ($2\text{-}5^\circ\text{C/h}$); c) Prizmatický krystal olivínu (7°C/h); d) Porfyrický olivín (15°C/h); e) Prodloužený porfyrický krystal (40°C/h); f) Řetězový habitus s průřezem ve tvaru H (80°C/h); g) Mřížkovité krystaly (300°C/h); h) Dendritická textura připomínající peříčko (1450°C/h) (Donaldson, 1976).



Obr. 3: Závislost rychlosti ochlazování strusky na tvaru krystalů olivínu (Addis et al., 2016).



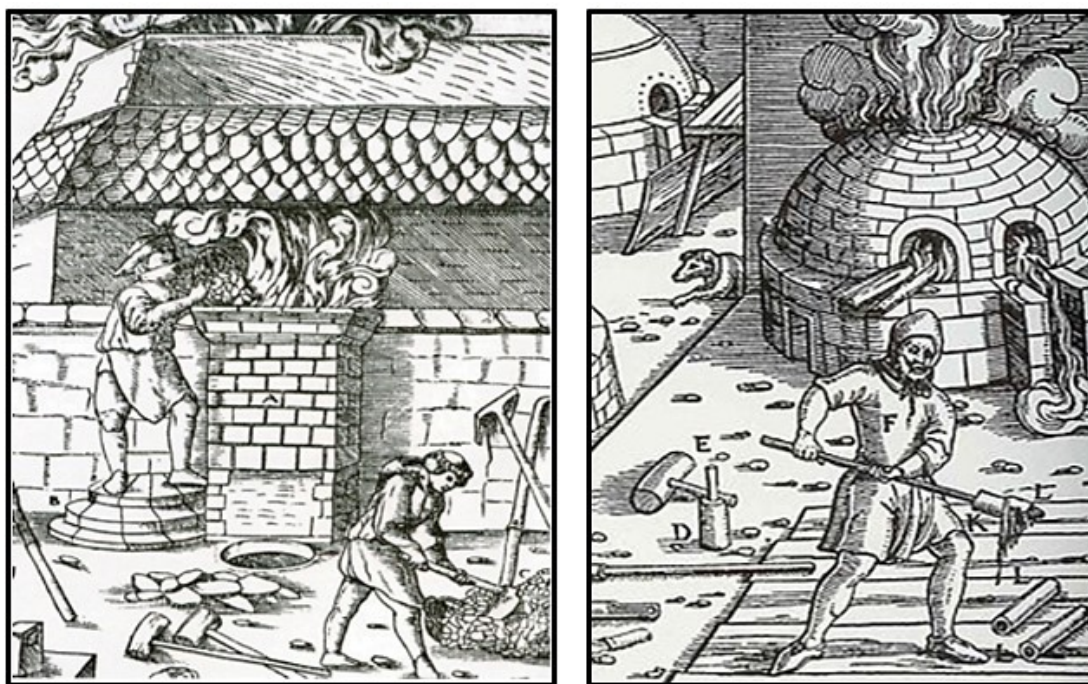
Obr. 4: Krystaly olivínu a další fáze masivních strusek zaznamenané pomocí optické a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). a) Typické fáze a textury masivní strusky (Chiarantini et al., 2009); b) Dendritická struktura krystalů olivínu připomínající peříčko (Kierczak a Pietranik, 2011); c) Jehličkovité krystaly olivínu (Mannase a Melini, 2002); d) Porfyrické krystaly olivínu a spinel (Kierczak a Pietranik, 2011). Symboly: matrix (mt), fayalit (fay), pyroxen (px), spinel (Spl), olivín (Ol), Cu-Fe sulfidy (Cu,Fe)-S.

Velmi rychlé ochlazování strusky vede k nerovnovážné krystalizaci, při které vznikají skeletická zrna řetězového (obr. 2f, 4a,c), mřížkového (obr. 2g) nebo jehličkovitého tvaru (obr. 3). Pokud je rychlost chlazení ještě vyšší, vznikají dendrity stromčkovitého nebo peříčkovitého tvaru (obr. 2h a 4b). Množství vápníku v olivínu také závisí na rychlosti krystalizace, při pomalé krystalizaci je obsah vápníku nižší než při rychlém vykrytalizování (Donaldson, 1976).

2.3 Tavidla a teploty tavení při metalurgii mědi

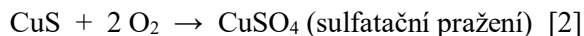
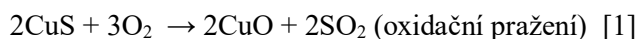
Přidávaná tavidla měla za účel eliminovat hlušinu ve formě strusky a zlepšit tak proces gravitační separace surového kovu a také snížit teplotu tavení a viskozitu vsázky. V důsledku chtěli metalurogové dosáhnout co nejnižší teploty tavení a zároveň co nejvyšší efektivitu procesu (Manasse a Melini, 2002).

Základem metalurgického procesu je redukční tavení na kov, který byl dále případně rafinován (Beránek et al., 1984; obr. 5). Z počátku vývoje metalurgie byly jako ruda používány zejména bohaté oxidy mědi bez přidaného tavidla v procesu s menší produkcí strusky. Později se začaly tavit méně bohaté oxidické rudy společně se silikáty mědi. Většina kovů zpracovávaných v současnosti je v rudě přítomná jako sulfidy, které se těžko tepelně zpracovávají a redukují na kov (Petrík a Mihok, 2007). Transformaci sulfidů na oxidy nebo sírany, které se snadněji redukují, umožňuje pražení rudy. Oxidační pražení probíhá při teplotě 450°C, zatímco sulfatační pražení v rozmezí 800-1000°C. První písemné zmínky o tomto procesu jsou známy ze středověku (např. Agricola, 1556).



Obr. 5: Ilustrace technologických procesů metalurgického zpracování rud kovů ve středověku; redukční tavení v peci (vlevo) a rafinace kovu (vpravo) (Agricola, 1556).

Příklady rovnic pražení mědi (Beránek et al., 1984):

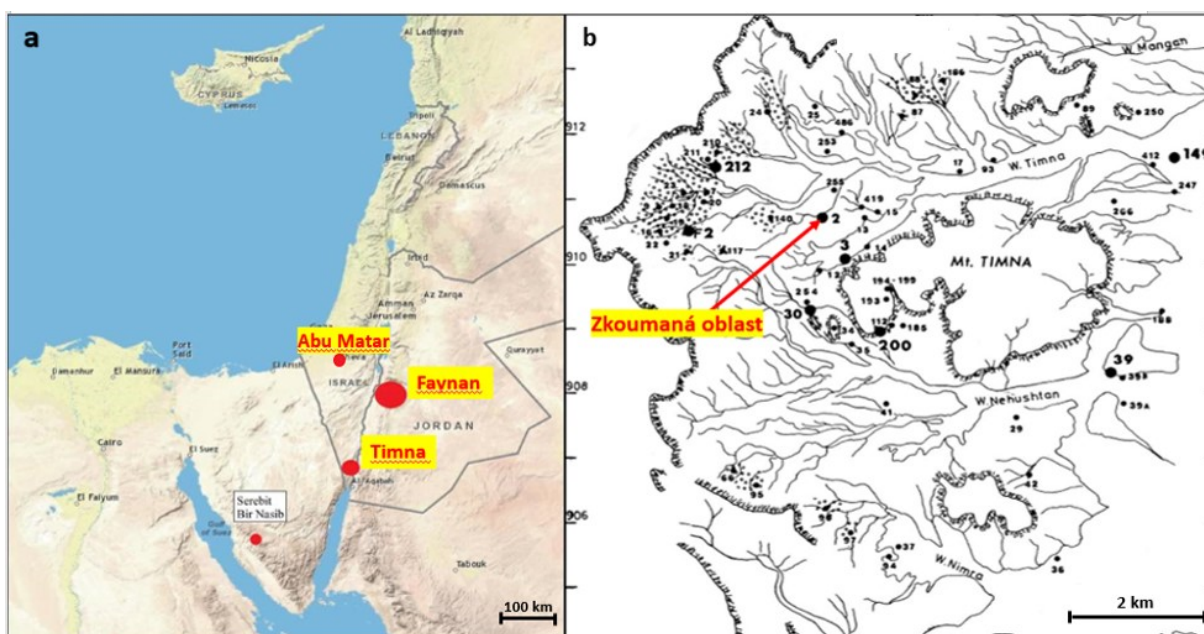


Když byla vytěžena povrchová oxidická část ložiska s poměrně snadno tavitelným malachitem ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), který se historicky hojně využíval jako zdroj mědi a zeleného barviva, v nižších vrstvách přecházela ložiska v silikátovou rudu a chryzokol $[(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

Nejstarší důkazy o používání tavidel v metalurgii Cu pochází z údolí Faynan v Jordánsku. Dokud do vsázky nebyla přidávána tavidla, separace mědi byla obtížnější a větší množství jí zůstávalo ve strusce. Do vsázky proto začalo být přidáváno železo nebo mangan v podobě oxidů. Železný šrot zvyšuje hustotu strusky a snižuje teplotu tavení vsázky. Nejvhodnějším tavidlem byly limonitové železné rudy, nacházejících se v takzvaných železných kloboucích (gossanech) na povrchu zvětralého sulfidického ložiska. Vsázka zpravidla obsahovala přirozené nečistoty (například CaO), díky čemuž se ve struskách objevuje hojně i vápenatý olivín (např. Manasse et al., 2001). Obsah CaO ve struskové tavenině navíc ovlivňuje teplotu tavení (teplota tavení stoupá s obsahem CaO). Strusky z Faynanu měly vyšší obsah manganu, částečně z rudy a částečně z přidávaného tavidla. Výsledná struska obsahovala asi 3% mědi, což značí poměrně vysokou úroveň efektivity separace (Bachmann, 1982).

3. Archeologické lokality Timna a Faynan

Terénní archeologické a archeometalurgické práce v údolí Timna (Izrael) započaly v 60. a 70. letech (např. McCall a Buchheit, 1971). Během 80. a 90. let se výzkum rozšířil do nedalekého údolí ve Faynanu (Jordánsko) (např. Bamberger et al., 1986; Merkel, 1989) (obr. 6). Na obou lokalitách byla měď zpracovávána více než 5000 let (Hauptmann, 2007; Ben-Yosef et al., 2016; Peters et al., 2018). Faynan byl osídlen od eneolitu přes dobu římskou až do rané fáze islámského osídlení v 7. století našeho letopočtu. Vzhledem k povaze mineralizací na lokalitě Faynan je velice pravděpodobné používání smíšených oxidických a sulfidických rud. Tavení čistě sulfidických rud je spojeno až s obdobím pozdní doby bronzové (Hauptmann, 2007). Část vytěžené rudy se přepravovala ke zpracování do vzdálenějších lokalit, například do lokality Abu Matar v Palestině, kvůli nedostatečnému výskytu dřevěného uhlí používaného jako palivo (obr. 6a) (Petrík a Míhok, 2007).



Obr. 6: (a) Lokalizace nalezišť Timna (Izrael), Faynan (Jordánsko) a Abu Matar (Palestina) (modifikováno dle Ben-Yosefa et al., 2008); (b) podrobná mapa archeologických nalezišť na lokalitě Timna včetně vyznačení lokality č. 2, odkud pocházejí zkoumané vzorky (modifikováno dle Weisgerbera, 2006).

3.1 Zpracování měděné rudy v oblasti Timny

Oblast Timny je tvořena především núbijským pískovcem a jeho mineralizacemi, které byly ve starověku hojně využívány. Základem měděné rudy je malachit (obr. 7a), v nižších vrstvách zrudnění se vyskytuje také chryzokol $[(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ a chalkozín (Cu_2S) (Hauptmann et al., 2007). Těžba měděné rudy probíhala v hloubených přípovrchových šachtách (obr. 7b). Již ve druhém tisíciletí před naším letopočtem byly používány vertikální důlní šachty (informační panel, park Timna, archeologická lokalita č. 2).

Počátky metalurgie mědi úzce souvisí s možností dosažení dostatečné teploty v pecích, čemuž napomáhalo dřevěné uhlí jako palivo a dmýchání pomocí měchů. Rekonstrukce tavicích procesů v autentických hliněných pecích využívaných na lokalitě Timna ukázaly, že za stálého dmýchání může teplota v peci dosahovat kolem 1200°C (Merkel, 1989). Teplota tavení čisté mědi je 1083°C. První pokusy tavení probíhaly v nejjednodušších jámových pecích v zemi, do kterých byl vložen keramický kelímek. Kousky mědi se roztavily a usadily se na dně kelímku. Skutečnost, že odlitek kopíroval tvar kelímku vedla k pozdějšímu odlévání taveniny do forem požadovaného tvaru. Redukční atmosféra v peci pak umožnila produkci mědi z rudného podílu přidávané vsázky. Hutník si mohl všimnout zvýšení obsahu mědi a začít přidávat více mineralizovanou rudu. Přetavování bohatších rud zpravidla produkuje méně strusky (Petřík a Mihok, 2007).



Obr. 7: Fotografie z míst historické těžby a metalurgie v údolí Timna. (a) Detail těžené měděné rudy v pískovci; (b) Přípovrchové měděné doly; (c) Celkový pohled na lokalitu 2 v údolí Timna; (d) Fragmenty strusky z lokality č. 2 (Foto: V. Ettler).

3.2 Datování těžby a metalurgie na lokalitě Timna

Lokalita Timna se nachází daleko od obydlených oblastí, a proto je obtížné provádět datování na základě keramické typologie, neboť výskyt hrnčířského materiálu je omezený.

Změny magnetického pole Země a jejich zkoumání mají důležitý význam pro datování holocénních archeologických nalezišť. Rekonstrukce geomagnetického pole pro starších období závisí na výskytu geologických a archeologických materiálů se zachovalou remanentní magnetizací, která například vzniká v poslední fázi ochlazování struskové taveniny (Ben-Yosef et al., 2016). Strusky chladly relativně rychle, a je tedy možné při výpočtech zanedbat dobu chlazení.

Místa v jižní Levantě (východním Středomoří), doplněná o oblasti z Kypru a Anatolie jsou velmi bohatá na archeometalurgický materiál vhodný pro použití k datování pomocí geomagnetického pole. Datování pomocí strusek ukazuje na široké časové rozpětí metalurgických aktivit v oblasti, již od 5. tisíciletí před naším letopočtem až po 1. tisíciletí našeho letopočtu (tabulka 3; Ben-Yosef et al. 2008). Je však třeba upozornit na to, že při tomto způsobu datování může docházet ke značné variabilitě výsledků, to je způsobeno například opakovaným přetavováním nebo hromaděním odpadních strusek z více období na jednom místě.

Tab. 3: Výsledky datování pomocí remanentní magnetizace (záporná čísla značí období př. n. l.) (Ben-Yosef et al., 2008).

Vzorek	Lokalita	Stáří	+/-
IS03b	Timna 149 hillside	-2150	150
IS04b	Timna 28	850	150
IS05a	Timna 2	-1225	75
IS06a	Timna 2	-1225	75
IS06b	Timna 2	-1225	75
IS07a	Ora hill	-1785	20
IS08c	Timna 3	-1225	75
IS14c	Shiqmin	-4275	50
IS16a	Yotvata Nabataenan	0	100
JS01b	Wadi Fidan 4	-3250	250
JS01c	Wadi Fidan 4	-3250	250
JS02b	Khirbat Jariya	-1030	110
JS04a	Fenan 15	-2600	300
JS04b	Fenan 15	-2600	300
JS05a	El-Furn	1250	50
JS08a	Khirbat Hamra Ifdan	-2100	100

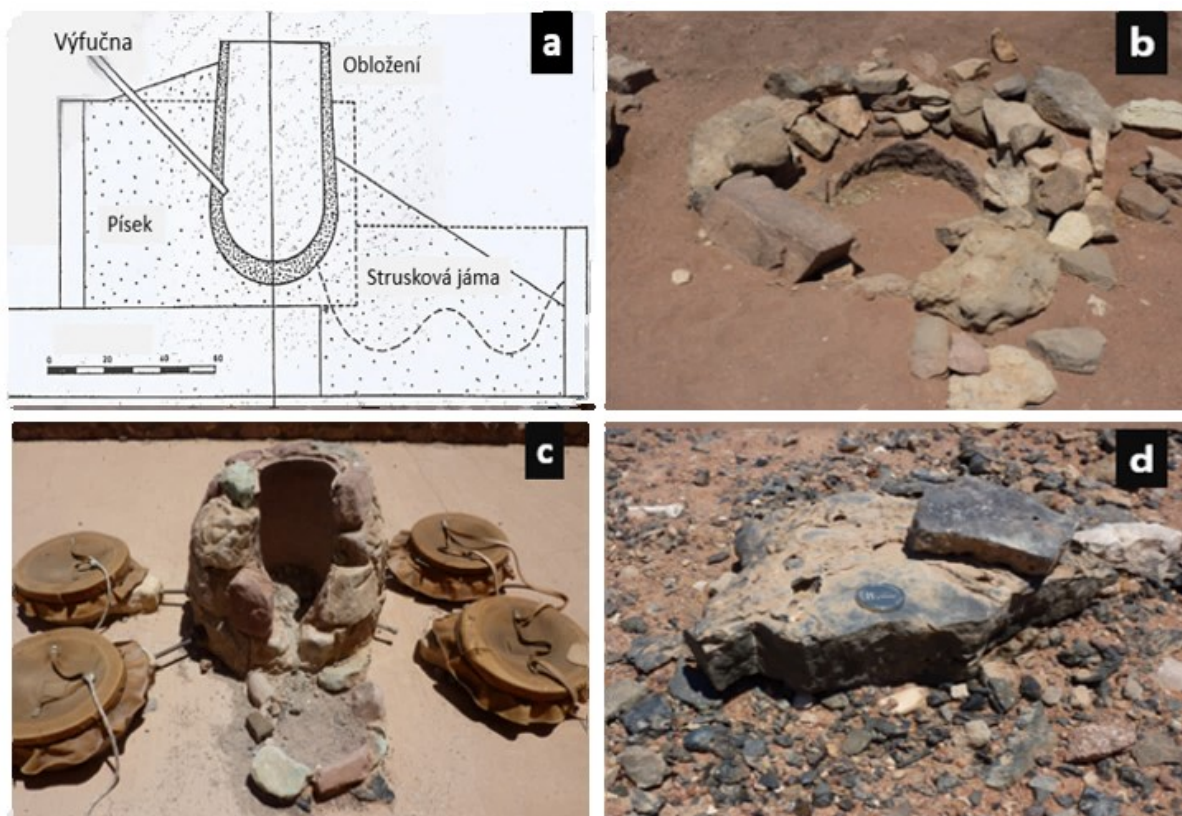
3.3 Konstrukce metalurgických pecí v oblasti Levanty

Pece využívající přirozený tah měly delší dobu tavení, zhruba v rozmezí 30-100 hodin. U pecí s měchy (obr. 8a, b, c) je tato doba výrazně kratší. Dmýhací měchy se zhotovovaly z kůže zvířat a byly vybaveny klapkami na zamezení špatného nasávání vzduchu z pece. Vhodný čas pro vypuštění strusky byl avizovaný charakteristickým bublavým zvukem při dostatečném nahromadění taveniny. Po jejím vypuštění zůstala v peci roztavená měď (Petrík a Mihok, 2007).

Formy na odlévání rudy byly zhotoveny z kamene, hlíny, mědi nebo bronzu. U kovových forem byl problém s přitavením odlévaného kovu k formě a jeho následným mechanickým oddělením. Na vyprodukování 1 kg mědi v tavicích pecích používaných v Timně bylo potřeba 5 kg měděné rudy, 20 kg železné rudy a 50 kg dřevěného uhlí. Jeden tavicí proces trval 10-12 hodin a mohl vyprodukovat až 5 kg mědi (informační panel, lokalita č. 2, park Timna). Běžnou praxí bylo ničení starých pecí po ukončení tavicí činnosti za účelem mechanické extrakce kovu z částí strusky, které se nestaly zcela kapalnými a po tavně zůstaly uvnitř pece (Bamberger et al., 1986).

Kelímkové pece v Timně z mladší doby bronzové tvořily čtvercové jámy, jejichž stěnu tvořila kamenná deska s obrubníkem z malých kamenů nahoře, který může sloužit jako vyvýšení pece v důsledku hromadění materiálu. Tyto pece sloužily pravděpodobně k rafinaci vyprodukované mědi. Cílem rafinace bylo odstranění cizorodých příměsí v získané mědi. Na odstranění železa se přidával křemenný písek, který s oxidem železa tvořil fayalitickou strusku. Rafinační struska byla porézní a nehomogenní, často s obsahem kupritu nebo oxidovanými částicemi mědi (Petrík a Mihok, 2007).

Typické pece měly tvar otevřené výhň v průměru asi 60 cm se šachtovitou nástavbou do výšky asi 40 cm. Pece byly stavěny na kopcích a vzduch do nich byl dodáván přirozeně větrem. Takové pece byly nalezeny například v Timně na nalezišti 39 a dle datování pocházejí již ze 4. tisíciletí př. n.l. (Bamberger et al., 1986). V okolí se našlo mnoho hliněných tyčí, které sloužily pravděpodobně na podložení kelímku, podobné tyče se nacházejí i v oblasti Timny, kde byly pece válcovitého tvaru vykopány do písčité pouštní půdy (obr. 8a). Hrany mají kamenný obrubník a jáma bývá vyzděná vápenatým cementem. Ve spodní části přední strany pece byl otvor pro strusku, která se vypouštěla do jámy v předpecí. Chlazení bylo prováděno měchy zezadu (Weisgerber, 2006). Bez dmýhání by nemohl být dosažený dostatečný tah.

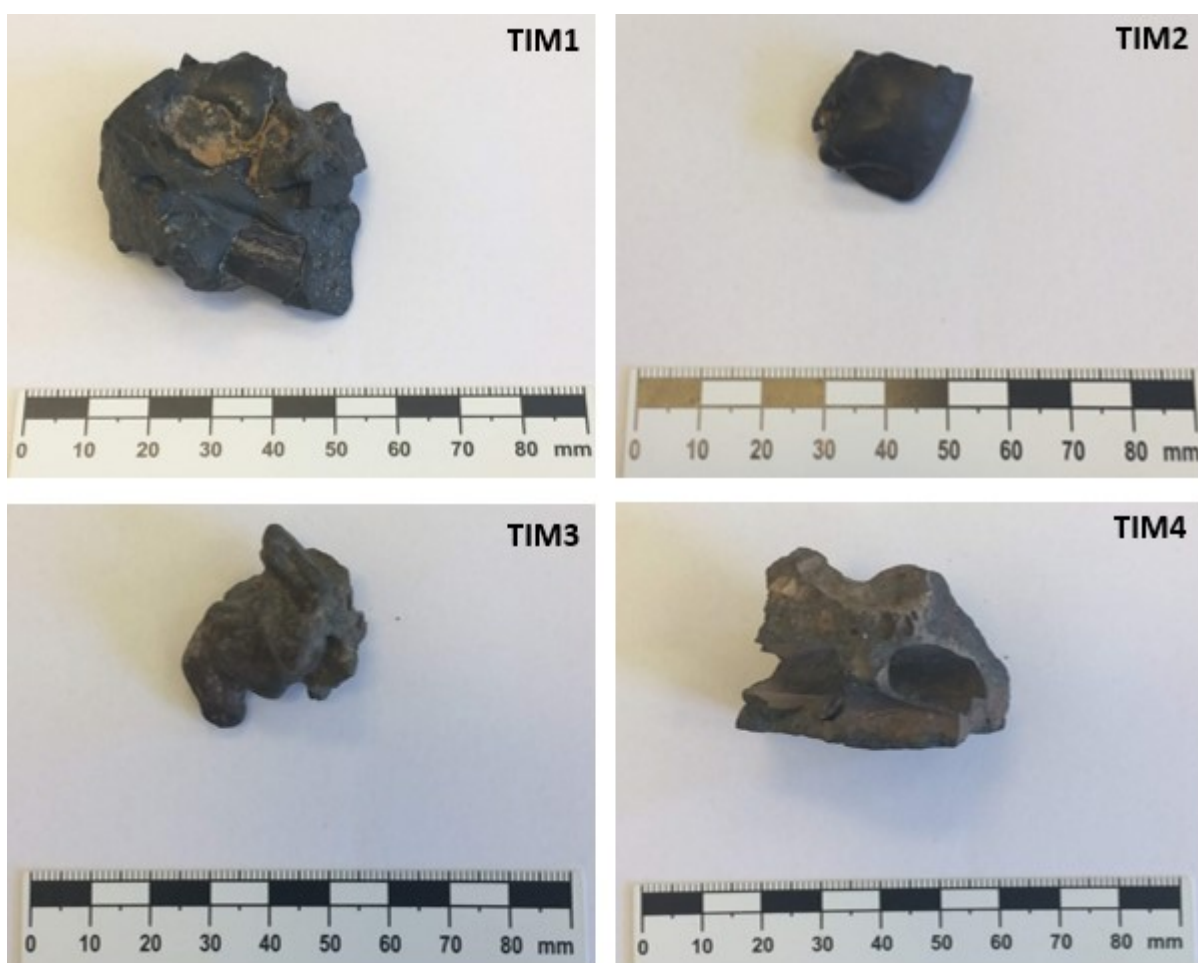


Obr. 8: Dokumentace a rekonstrukce tavicího procesu na lokalitě Timna. (a) Schéma rekonstrukce tavicí pece z Timny cca 1500 př. n. l. (Merkel, 1989); (b) Relikt hliněné pece z archeologické lokality č. 2; (c) Rekonstrukce hliněné pece včetně umístění měchů; (d) Struskový fragment z lokality č. 2 (foto: V. Ettler).

4. Materiál a metodika

4.1 Odběr a příprava vzorků

V izraelském údolí Timna se nachází více než 200 dříve i v současnosti studovaných archeologických nalezišť. Vzorky byly odebrány na archeologické lokalitě č. 2, která se nachází poblíž erozí formovaného pískovcového útvaru zvaného „mushroom“ a představuje jedno z hlavních metalurgických center v oblasti (obr. 5c). V celé oblasti se nachází hojné množství struskových fragmentů pocházejících z hutnické činnosti (obr. 7d). K výzkumu byly odebrány byly 4 vzorky o velikosti 2-5 cm (obr. 9). Všechny vzorky vykazovaly porézní texturu se znaky tečení taveniny, která rychle chladla. Porozita vzniká unikáním a hromaděním plynů během ochlazování struskové taveniny.



Obr. 9: Makrofotografie odebraných vzorků.

Po očištění byly z části vzorků zhotoveny leštěné výbrusy v Laboratořích geologických ústavů PřF UK. Další část pak byla rozdrvena a následně rozemleta v achátových miskách pomocí planetárního kulového mlýnu značky Fritsch Pulverisette (Německo). Dále byly vzorky sušeny v peci při teplotě

40°C. Po vysušení byla z každého vzorku oddělena část pro rentgenovou difrakční analýzu, zbytek rozemletého vzorku byl využit pro stanovení celkového chemického složení pomocí silikátové analýzy.

4.2 Celková chemická analýza

Celkový chemismus strusek byl stanoven pomocí silikátové analýzy a analýzy stopových prvků v Laboratořích geologických ústavů PřF UK (laborantky: ing. Věra Vonásková, Lenka Jílková) pomocí metodik adaptovaných na struskové materiály a uvedených v práci Ettlera et al. (2009a). Analýza roztoků byla provedena pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 5110, USA) a hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, ThermoScientific X series II, Německo). Celkový uhlík (C_{tot}), anorganický uhlík (C_{inorg}) a celková síra (S_{tot}) byly stanoveny pomocí kombinace přístrojů ELTRA CS 530 a CS 500 TIC (ELTRA, Německo).

4.3 Mineralogická analýza

Základní mineralogický výzkum se zaměřením na identifikaci možných vyskytujících se typů fází byl proveden pomocí optické mikroskopie na přístroji LEICA MPS60 DM LP (Německo) v optické laboratoři na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) PřF UK. Silikátové fáze ve výbrusech byly zkoumány v procházejícím světle, zatímco kovy, sulfidy a jiné opakní fáze byly pozorovány v odraženém světle. K pozorování bylo použito objektivů 2,5x, 5x a 10x. Výbrusy byly naskenovány pomocí Nikon scan 4.0, Super coolscan 5000. Fotografie v optickém mikroskopu byly pořízeny fotoaparátem značky Jenoptik a následně upravovány v programu NIS Elements AR 4.20.

Fázové ložení strusek bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator na ÚGMNZ (operátor: doc. Petr Drahotka). Podmínky měření byly následující: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, 5-80° 2 theta, krok 0,02°, načítací čas 150 s. Kompletní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno v programu X'Pert High Score 1.0d od firmy PANalytical (Nizozemí) s referenční databází PDF2 (ICDD, 2002).

Skenovací elektronová mikroskopie a kvantitativní mikroanalýza byly provedeny v laboratořích elektronové mikroanalýzy Ústavu petrologie a strukturní geologie (ÚPSG) PřF UK. Byla použita elektronová mikrosonda JEOL JXA-8530F (JEOL, Japonsko), která je vybavena Shottkyho katodou (FEG; field emission gun) a vlnově a energiově disperzními spektrometry. Měření silikátů a oxidů probíhalo při urychlovacím napětí 15 kV a intenzitě proudu svazku 10 nA. Sulfidy a metalické fáze byly měřeny při 20 kV a 4 nA (operátor Dr. Radim Jedlička). Detailní podmínky měření, použité standardy a detekční limity jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. Celkem bylo provedeno 108 mikrosondových analýz.

Jelikož ve vzorcích podobného typu se mohou vyskytovat zbytky organické hmoty (např. dřevěného uhlí z paliva), podrobili jsme vzorky analýze pomocí Ramanovského mikrospektrometru inVia Reflex (Renishaw, Velká Británie) s CCD detektorem (576 x 384 pixelů) chlazeným Peltierovým efektem s využitím laseru o vlnové délce 514.5 nm (operátor: Dr. Adam Culka). Organické fáze nakonec nebyly zjištěny, a proto byla provedena analýza na anorganických minerálních fázích.

Tab. 4: Kalibrace přístroje, analytické čáry prvků pro měření silikátů a oxidů pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm. %)
Al	K α	TAP	Oxid hliníku	Al ₂ O ₃	0,01
P	K α	TAP	Apatit	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,03
Fe	K α	LIF	Magnetit	Fe ₃ O ₄	0,02
Mn	K α	LIF	Rhodonit	CaMn ₄ Si ₅ O ₁₅	0,02
Cu	K α	LIF	Kuprit	Cu ₂ O	0,03
Cr	K α	PETJ	Oxid chromu	Cr ₂ O ₃	0,002
Ti	K α	PETJ	Rutil	TiO ₂	0,02
Ba	Lb	PETJ	Baryt	BaSO ₄	0,06
Cl	K α	PETJ	Tugtupit	Na ₄ AlBeSi ₄ O ₁₂ Cl	0,003
V	K α	PETJ	Vanad	V	0,001
Ca	K α	PETL	Diopsid	MgCaSi ₂ O ₆	0,01
K	K α	PETL	Sanidin	KAlSi ₃ O ₈	0,01
S	K α	PETL	Galenit	PbS	0,15
Na	K α	TAP	Albit	NaAlSi ₃ O ₈	0,01
Mg	K α	TAP	Oxid hořčíku	MgO	0,01
Si	K α	TAP	Křemen	SiO ₂	0,02

Tab. 5: Kalibrace přístroje analytické čáry prvků pro měření sulfidů a metalických fází pomocí EPMA.

Prvek	Analytická čára	Spektrometr	Standard	Vzorec	Detekční limit (hm. %)
S	K α	PETJ	Markazit	FeS ₂	0,004
Cl	K α	PETJ	Tugtupit	Na ₄ BeAlSi ₄ O ₁₂ Cl	0,004
Pb	M α	PETJ	Galenit	PbS	0,018
Fe	K α	LIFL	Markazit	FeS ₂	0,006
Cu	K α	LIFL	Kuprit	Cu ₂ O	0,008

5. Výsledky

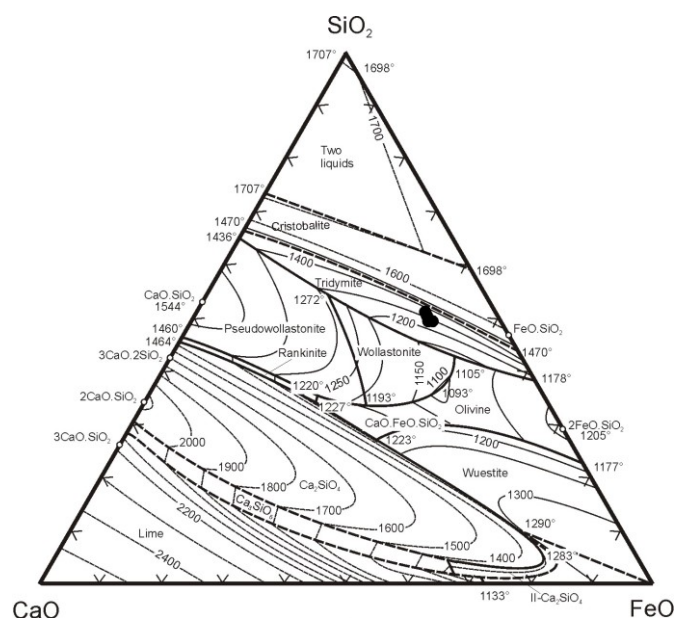
5.1 Celkový chemismus

Nejvyšší zastoupení v chemickém složení studovaných strusek má křemík (40,35 až 41,1 hm.% SiO_2) a je následován dvojmocným železem (27,72 až 32,27 hm.% FeO). Naopak velice nízkých hodnot dosahuje obsah alkálií (0,34 až 0,39 hm.% Na_2O a 0,72 až 0,87 hm.% K_2O). Obsah hliníku se pohybuje od 1,81 do 2,28 hm.% Al_2O_3 . Obsah C_{tot} a S_{tot} se pohybuje maximálně v prvních setinách procenta, zatímco anorganický uhlík nebyl detekován (< 0.01 hm.%) (tab. 6). Tyto výsledky také potvrzují fakt, že ve struskách nebyly nalezeny zbytky paliva (např. dřevěného uhlí). Index viskozity byl počítán podle Bachmanna (1982) s využitím koncentrací jednotlivých komponent v hm.% (Alk = alkálie):

$$K_v = \frac{\sum \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Alk}_2\text{O}}{\sum \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad [3]$$

Výpočet ukázal, že K_v se pohybuje mezi hodnotami 0,96 až 1,04. Ve viskóznějších struskách probíhá separace kovů méně efektivně než ve struskách s menší viskozitou. Čím nižší je index viskozity, tím viskóznější byla strusková tavenina. Jelikož vypočítané indexy viskozity pro jednotlivé vzorky se od sebe výrazně neliší, zvýšený obsah zbytkové mědi ve vzorku TIM3 musí být způsoben jinými vlastnostmi či faktory během tavení rudy.

Teplota tavení strusek se pohybovala v blízkosti 1300 °C jak ukazuje pozice chemického složení strusek v ternárním diagramu SiO_2 -CaO-FeO (obr. 10). Všechny testované vzorky vykazují zvýšené koncentrace Cu (4621 až 15100 mg/ kg), Ba (1040 až 2897 mg/ kg), Zn (1373 až 2032 mg/ kg) a Pb (1025 až 1942 mg/ kg).



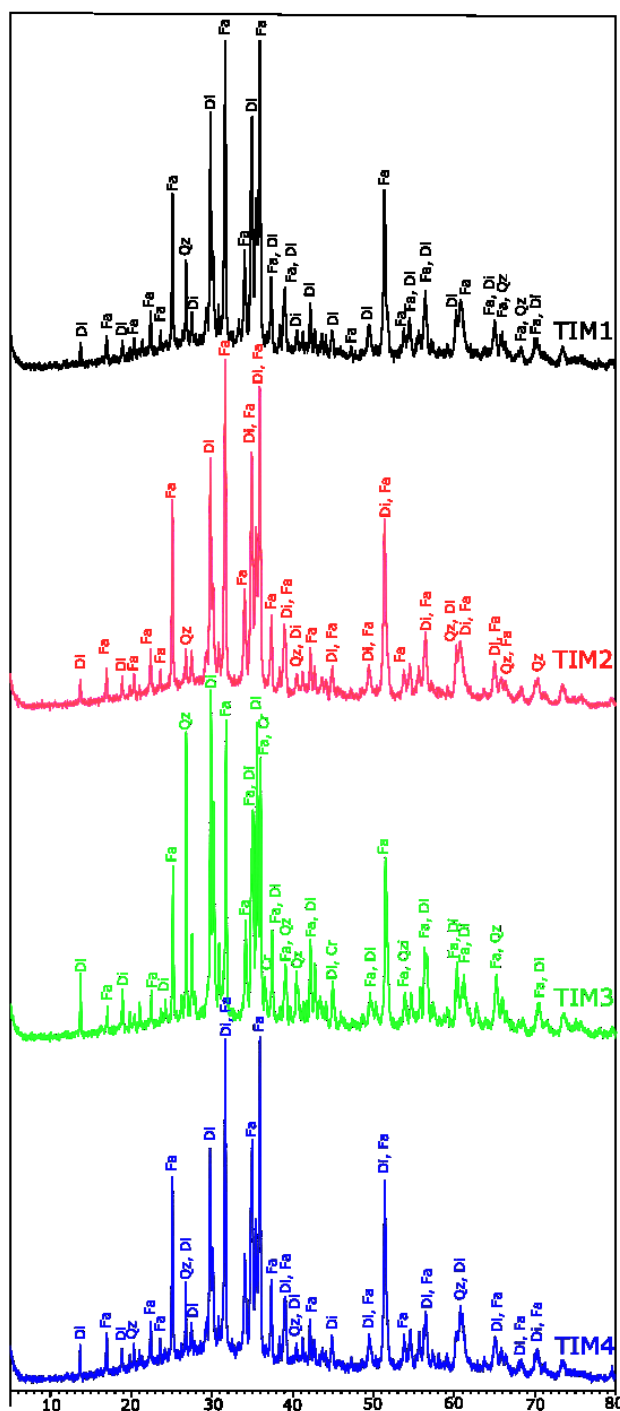
Obr. 10: Ternární diagram systému SiO_2 -CaO-FeO pro určení teploty tavení struskové taveniny (modifikováno dle Osborna a Muana, 1960).

Tab. 6: Výsledky silikátové analýzy a analýzy stopových prvků vzorků strusek z lokality Timna.

Vzorek	TIM 1	TIM 2	TIM 3	TIM 4
hm. %				
SiO ₂	40,6	41,1	40,35	40,85
TiO ₂	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Al ₂ O ₃	2,25	2,28	1,81	2,21
Fe ₂ O ₃	8,01	7,79	5,6	6,5
FeO	27,72	31,67	32,27	30,43
MnO	2,87	2,1	0,24	1,6
MgO	1,14	1,45	1,19	1,43
CaO	8,44	8,61	8,97	8,68
Na ₂ O	0,38	0,39	0,34	0,39
K ₂ O	0,72	0,87	0,82	0,85
P ₂ O ₅	0,63	0,52	0,45	0,5
C _{tot.}	0,088	0,153	0,118	0,288
S _{tot.}	0,075	0,066	0,059	0,076
Ztráta žíh.	0,6	<0,01	<0,01	0,43
Součet	93,5	96,92	92,18	94,01
mg/kg				
Ag	<5	<5	<5	5,25
As	<25	<25	<25	<25
Ba	2897	1723	1040	2007
Bi	<25	<25	<25	<25
Cd	4,1	3,25	3,35	2,8
Co	117	173	193	140
Cr	99	120	127	127
Cu	5880	4898	15100	4621
Ga	33	42	50	37
Ge	<5	<5	10	<5
Mo	64	83	115	92
Ni	62	62	91	58
Pb	1025	1142	1942	1246
Sb	<15	<15	<15	<15
Se	7	<15	<15	<15
Sn	<15	<15	<15	<15
Sr	678	687	539	627
Zn	1373	1981	2032	1671
K _v	0,96	1,04	1,04	1,01

5.2 Fázové složení

Rentgenová difrakční analýza ukázala, že vzorky strusek vykazují velmi podobné fázové složení s převažujícím zastoupením Fe-olivínu (fayalitu), klinopyroxenu a reziduálních fází SiO_2 (křemen, cristobalit). Zatímco vzorky TIM1, TIM2 a TIM4 měly velmi podobné difrakční záznamy, vzorek TIM3 vykazoval vyšší zastoupení klinopyroxenu a fází SiO_2 (Obr. 11).



Obr. 11: Rentgenové difraktogramy zkoumaných vzorků strusek. Zkratky fází: Di – diopsid, Fa – fayalit, Qz – křemen, Cr – cristobalit.

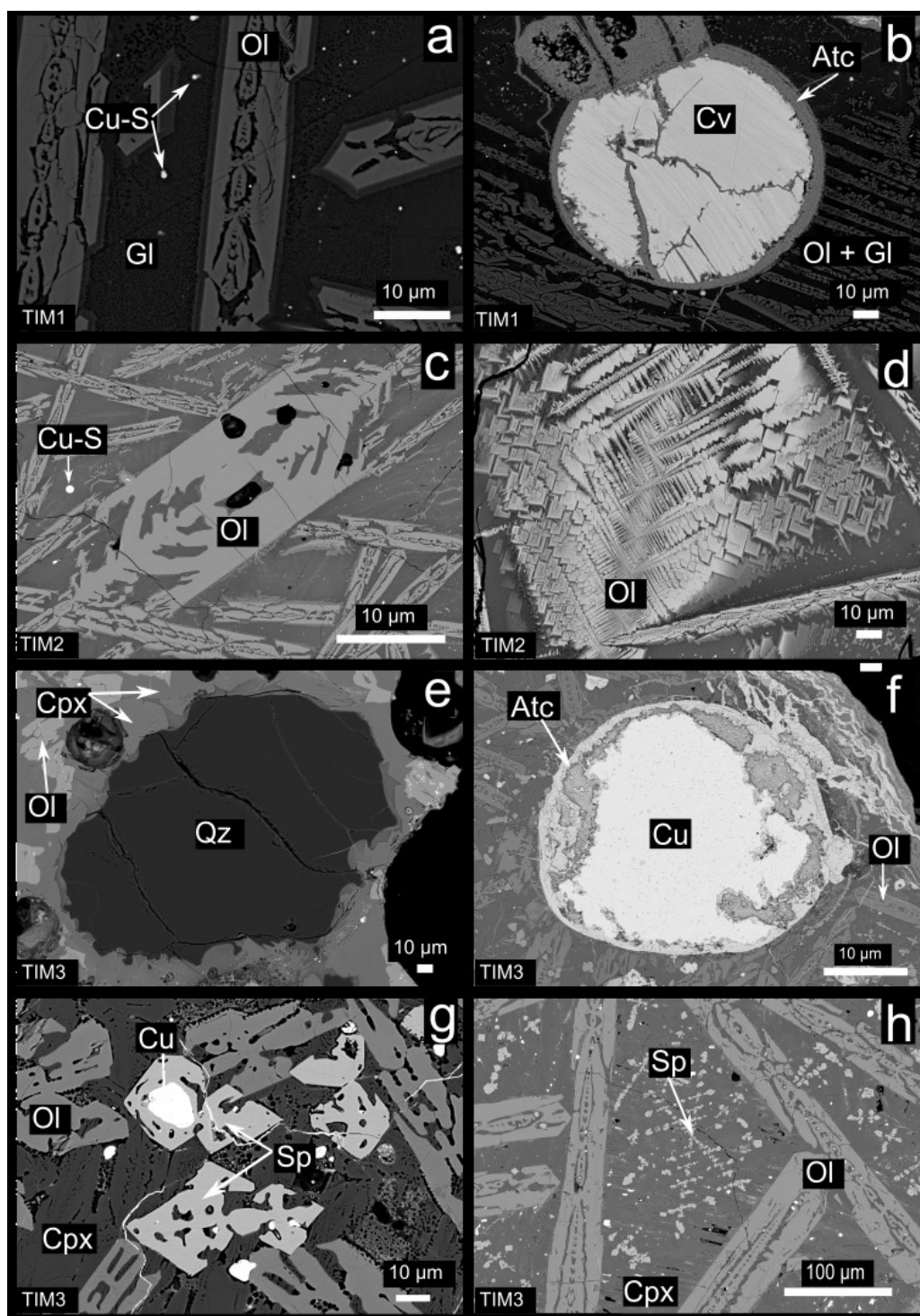
5.3 Krystalochemie jednotlivých fází

5.3.1 Olivín

Olivín patří mezi nejhojněji zastoupené silikáty pozorované ve vzorcích studovaných strusek (obr. 12). Dle rychlosti chlazení tvoří olivín ve struskách dobře omezené porfyrické až řetězové krystaly s lemy (obr. 12a až h). Obecný vzorec olivínu lze vyjádřit jako M_2SiO_4 , kde M jsou dvojmocné kationty (Fe, Mn, Ca, Mg, Ba, Cu). Olivín z hlediska chemického složení tvoří pevný roztok mezi železnatým členem fayalitem (Fe_2SiO_4), hořečnatým členem forsteritem (Mg_2SiO_4), manganatým tefroitem (Mn_2SiO_4) a vápnitým larnitem (Ca_2SiO_4). Chemické složení vybraných olivínů včetně přepočtu na strukturní vzorec je uvedeno v tabulce 7 a ukazuje převahu fayalitového koncového členu a také vazbu Cu do struktury této fáze (až 0,042 apfu). Přítomnost fayalitu byla prokázána i pomocí Ramanovské mikrospektrometrie (obr. 13; tab. 12). Pro srovnání s referenčními Ramanovskými pásy byla použita databáze RRUFF v kombinaci s odbornou literaturou, pro fayalit pak konkrétně s prací Kolesova and Geigera (2004).

5.3.2 Klinopyroxen

Klinopyroxen ve struskách nejčastěji vyplňuje prostory mezi olivíny a tvoří doplněk sklovité matrix. Obecný vzorec klinopyroxenu lze vyjádřit jako $M_2M_1Si_2O_6$. Chemické složení vybraných analýz klinopyroxenů je uvedeno v tabulce 8. Přítomnost klinopyroxenů byla prokázána i pomocí Ramanovské mikrospektrometrie (obr. 13; tab. 12). Pro srovnání s referenčními Ramanovskými pásy jsme u klinopyroxenu vycházeli z databáze RRUFF a práce Huanga et al. (2000). Koncovými členy klinopyroxenů jsou wollastonit ($CaSiO_3$), enstatit ($Mg_2Si_2O_6$) a ferosilit ($Fe_2Si_2O_6$). Většina našich analýz odpovídá svým složením hedenbergitu ($CaFeSi_2O_6$). U některých analýz byla dokumentována přítomnost Fe^{3+} ve struktuře, jak ukázal výpočet dle Droopa (1987). Měď byla v klinopyroxenu také detekována, avšak v nižších koncentracích než u olivínu (max. 0,006 apfu).



Obr. 12: Ukázka mikrofotografií strusek ze SEM ve zpět odražených elektronech (BSE). (a) Skeletické krystaly olivínu s lemem v matrix tvořené sklem (TIM1); (b) Inkluze kovelínu s alteračním lemem tvořeným atacamitem v silikátové matrix se zastoupením olivínu a skla (TIM1); (c) Porfyrický krystal olivínu ve sklovité matrix (TIM2); (d) Olivín vykrystalizovaný během rychlého chladnutí strusky (TIM2); (e) Zrno neroztaveného křemene z hlušiny obklopeného klinopyroxenem a sklem s krystaly olivínu (TIM3); (f) Inkluze kovové mědi s lemem tvořeným atacamitem (TIM3); (g) Dobře omezené čtvercové krystaly spinelu s kovovou mědí a olivínem a matricovým klinopyroxenem (TIM3); (h) Drobné krystaly spinelu a olivínu ve sklovité matrix (TIM3). Symboly: Ol (olivín), Qz (křemen), Cv (covellin), Gl (sklo), Atc (atacamit), Sp (spinel).

Tab. 7: Vybrané mikrosondové analýzy olivínů ze strusek z lokality Timna přepočítané na strukturní vzorce a zastoupení koncových členů.

Vzorek	TIM2-05	TIM2-10	TIM3-25	TIM3-34	TIM1-47
hm. %					
SiO ₂	30,36	29,81	29,90	29,71	29,69
TiO ₂	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	0,01	-	0,01
FeO	58,45	60,40	64,11	65,07	59,60
MnO	3,89	3,58	0,32	0,35	5,00
MgO	4,91	3,26	1,07	2,05	2,05
CaO	1,46	1,73	3,25	0,97	2,13
Na ₂ O	-	0,02	0,02	-	-
K ₂ O	-	0,01	0,01	-	0,02
BaO	0,19	0,07	0,12	0,12	0,18
CuO	0,07	0,04	0,14	1,69	0,05
P ₂ O ₅	0,09	0,21	0,09	0,24	0,54
Cl	-	-	-	-	0,01
Suma	99,42	99,12	99,04	100,20	99,28
apfu					
Strukturní vzorec na základ 4 kyslíků					
Si	1,000	0,990	1,004	0,990	0,989
Fe	1,600	1,678	1,800	1,813	1,660
Mn	0,110	0,101	0,009	0,010	0,141
Mg	0,240	0,162	0,054	0,102	0,102
Ca	0,050	0,061	0,117	0,035	0,076
Ba	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Cu	0,002	0,001	0,003	0,042	0,001
Σ kat.	3,004	2,994	2,989	2,954	2,971
mol. %					
Fayalit	80	84	91	93	84
Tefroit	7	6	1	1	9
Forsterit	12	8	3	5	5
Larnit	3	3	6	2	4

Tab. 8: Vybrané mikrosondové analýzy klinopyroxenů ze strusek z lokality Timna přepočítané na strukturní vzorce a koncové členy. Analýza TIM2-15 představuje složení reakčního lemu.

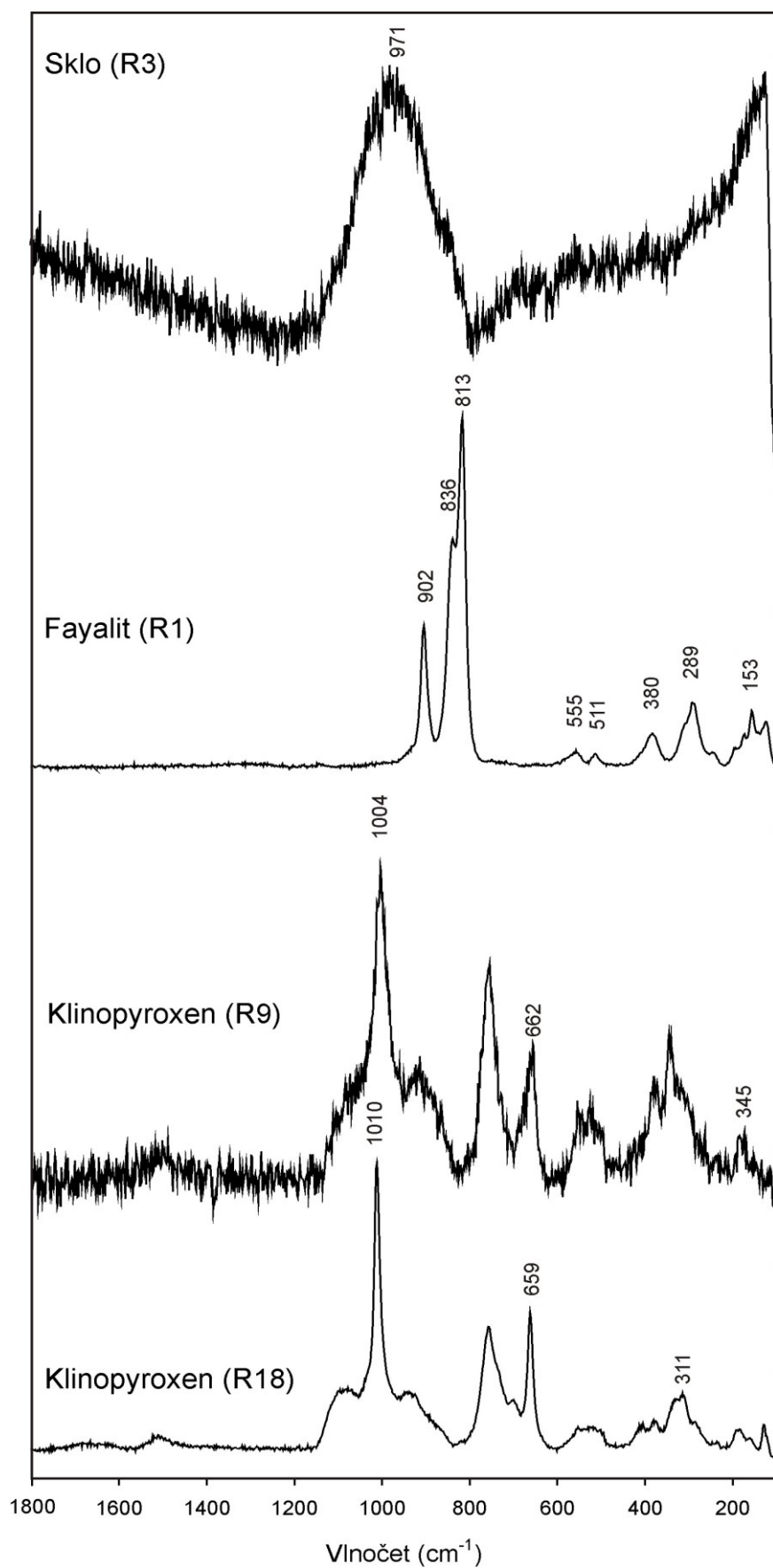
Vzorek	TIM2-01	TIM2-14	TIM2-15	TIM3-30	TIM1-41	TIM1-42
hm. %						
SiO ₂	46,66	48,09	46,78	45,86	44,32	44,20
TiO ₂	0,21	0,05	-	0,15	0,16	0,21
Al ₂ O ₃	2,94	0,76	0,57	1,14	2,04	1,87
Fe ₂ O ₃	-	1,24	1,42	3,06	4,51	4,19
FeO	26,19	23,53	29,47	29,71	28,91	28,92
MnO	1,44	2,12	2,67	0,11	2,55	2,56
MgO	0,40	4,35	1,75	0,96	1,07	0,83
CaO	17,12	18,60	15,91	18,17	15,34	15,45
Na ₂ O	0,56	0,11	0,09	0,08	0,15	0,14
K ₂ O	0,89	0,01	0,02	0,02	0,02	0,09
BaO	0,47	0,21	0,24	0,08	0,18	0,24
CuO	0,20	-	0,05	0,07	0,08	0,03
P ₂ O ₅	0,64	0,10	0,09	0,38	0,58	0,65
SO ₃	0,67	0,24	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	0,01	0,05
Suma	98,38	99,42	99,07	99,77	99,92	99,42
apfu						
Strukturní vzorec na základ 6 kyslíků						
Si	1,971	1,962	1,963	1,919	1,870	1,879
Al ^{IV}	0,029	0,036	0,028	0,056	0,102	0,094
Al ^{VI}	0,117	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0,000	0,038	0,045	0,096	0,143	0,134
Fe ²⁺	0,925	0,803	1,034	1,039	1,020	1,028
Ti	0,007	0,002	0,000	0,005	0,005	0,007
Mn	0,051	0,073	0,095	0,004	0,091	0,092
Mg	0,025	0,265	0,109	0,060	0,067	0,053
Ca	0,775	0,813	0,715	0,814	0,693	0,703
Na	0,045	0,008	0,008	0,007	0,013	0,012
K	0,024	0,000	0,001	0,001	0,000	0,002
Ba	0,008	0,003	0,004	0,001	0,003	0,004
Cu	0,006	0,000	0,002	0,002	0,002	0,001
O	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
T	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
M1+M2	1,984	2,004	2,004	2,004	2,009	2,008
mol. %						
Wollastonit	45	42	38	41	36	37
Enstatit	1	14	6	3	3	3
Ferrosilit	54	44	57	57	60	61

5.3.3 Sklo

Sklo je typickou fází vyskytující se v hutnických struskách. Složení skel v tomto typu materiálu je velmi různorodé. Vybrané mikrosondové analýzy skla jsou uvedeny v tabulce 9. Sklo bylo analyzováno i pomocí Ramanovské mikrospektrometrie (obr. 13; tab. 12). Analýzy ukazují, že nejvyšší zastoupení ve skle zaujímá Si (40,47 až 60,1 hm.% SiO₂), následuje Fe (17,78 až 34,82 hm.% FeO) a Ca (2,58 až 17,87 hm.% CaO). Oproti silikátům sklo obsahuje také zvýšené koncentrace Cu (až 1,08 hm.% CuO).

Tab. 9: Vybrané mikrosondové analýzy skel ze strusek z lokality Timna.

Vzorek	TIM1-49	TIM4-60	TIM2-09	TIM3-31	TIM3-28
hm. %					
SiO ₂	49,14	45,57	49,20	46,33	60,10
TiO ₂	0,27	0,23	0,23	0,22	0,15
Al ₂ O ₃	3,41	2,83	4,31	4,56	2,61
FeO	22,23	28,69	20,02	34,82	17,78
MnO	1,62	1,09	1,10	0,16	-
MgO	0,22	0,43	0,38	0,07	0,07
CaO	17,87	15,88	15,33	3,49	3,58
Na ₂ O	0,62	0,59	0,93	0,80	1,57
K ₂ O	0,81	0,96	1,77	2,43	7,09
BaO	0,90	0,43	0,46	0,53	0,42
CuO	0,17	0,20	0,90	0,85	1,08
P ₂ O ₅	1,00	0,72	0,97	1,12	0,56
SO ₃	0,38	0,63	4,26	0,71	0,20
Cl	0,26	0,17	-	-	-
Suma	98,89	98,40	99,85	96,06	95,21



Obr. 13: Ramanovská spektra silikátů a silikátového skla ze strusek z lokality Timna.

5.3.4 Oxidy spinelového typu

Ve studovaných struskách se v menším zastoupení nacházejí spinely a jiné oxidy železa. Spinely tvoří zejména dobře omezené kubické nebo skeletické krystaly, případně drobné dendrity ve sklovité matrix (obr. 12g, h). Obecný vzorec spinelů lze vyjádřit jako $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. Hlavním prvkem ve spinelech je železo, což ukazuje na dominantní zastoupení magnetitového koncového členu. Magnetit (referenční spektrum: Shebanova a Lazor, 2003) a také hematit (referenční spektrum: de Faria a Lopes, 2007) byly ve struskách potvrzeny i za pomoci Ramanovské mikrospektrometrie (obr. 14; tab. 12). Chemické složení spinelidů a dalších oxidů železa (vzhledem k nízkým sumám pravděpodobně hydratovaných) pozorovaných ve struskách z Timny je uvedeno v tabulkách 10 a 11.

Tab. 10: Vybrané mikrosondové analýzy spinelů ze strusek z oblasti Timna přepočítané na strukturní vzorec.

Vzorek	TIM2-13	TIM3-20	TIM3-21	TIM3-22
hm. %				
SiO ₂	0,71	0,50	0,40	0,36
TiO ₂	0,05	0,52	0,67	0,65
Al ₂ O ₃	0,56	0,77	0,92	0,99
Fe ₂ O ₃	64,51	65,13	63,42	64,67
Cr ₂ O ₃	-	0,19	0,33	0,15
V ₂ O ₃	-	0,30	1,09	0,78
FeO	31,19	32,21	32,00	32,26
MnO	0,98	0,04	0,06	0,04
MgO	0,36	0,12	0,03	-
CaO	0,27	0,16	0,49	0,35
Na ₂ O	-	-	-	0,02
K ₂ O	-	-	-	0,02
BaO	1,11	0,26	0,18	0,19
CuO	0,03	0,06	-	0,04
SO ₃	1,23	-	-	-
Suma	100,98	100,24	99,58	100,52
apfu Strukturní vzorec na základ 4 kyslíků				
Si	0,027	0,019	0,015	0,014
Ti	0,001	0,015	0,019	0,019
Al	0,025	0,035	0,041	0,044
Fe ³⁺	1,876	1,872	1,833	1,853
Cr	0,000	0,006	0,010	0,004
V	0,000	0,009	0,034	0,024
Fe ²⁺	1,008	1,029	1,028	1,027
Mn	0,032	0,001	0,002	0,001
Mg	0,021	0,007	0,002	0,000
Cu	0,001	0,002	0,000	0,001
Ca	0,011	0,007	0,020	0,014
Ba	0,017	0,004	0,003	0,003
R ²⁺	1,072	1,044	1,052	1,043
R ³⁺	1,930	1,956	1,952	1,958

Tab. 11: Vybrané mikrosondové analýzy hydratovaných oxidů železa ze strusek z lokality Timna.

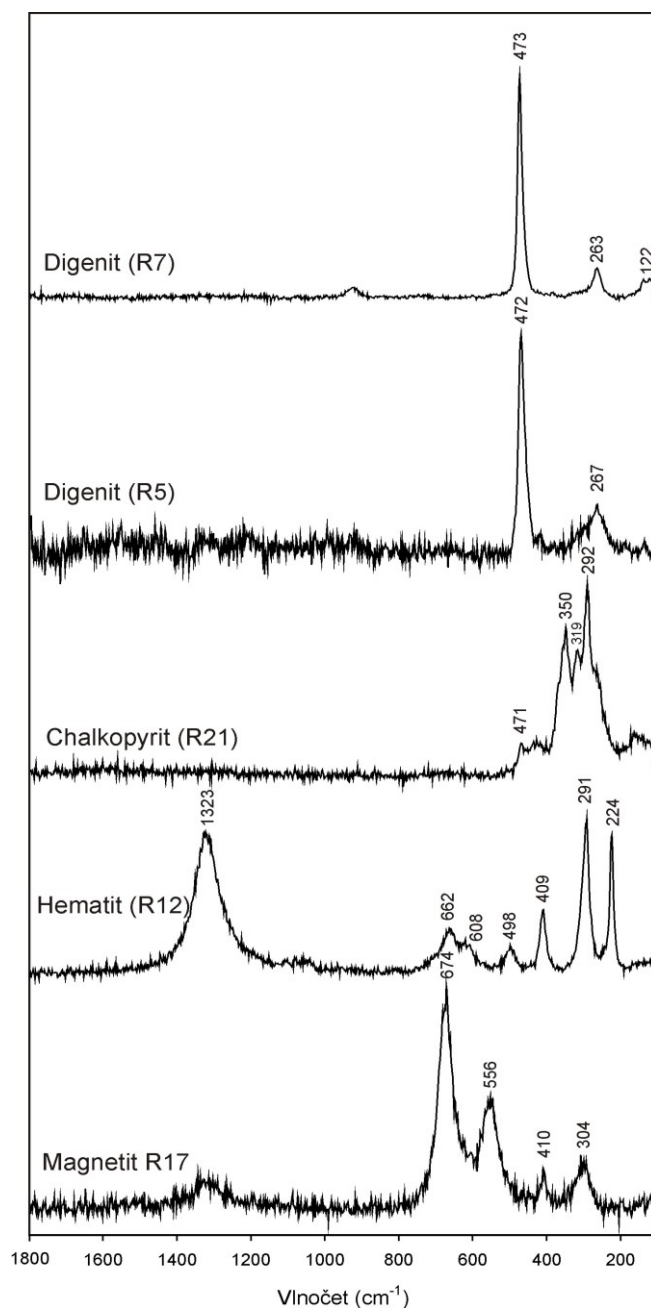
Vzorek	TIM1-51	TIM1-52	TIM1-58	TIM1-59
hm. %				
SiO ₂	1,53	0,41	1,94	1,23
Al ₂ O ₃	0,02	-	0,06	0,03
Fe ₂ O ₃	76,00	80,98	75,28	63,52
MnO	0,61	1,26	0,64	0,54
MgO	0,07	0,02	0,07	0,06
CaO	0,51	0,16	0,51	0,36
Na ₂ O	-	-	0,02	0,03
K ₂ O	0,02	-	0,03	0,02
BaO	0,10	-	0,14	0,07
CuO	1,00	0,18	0,09	0,10
P ₂ O ₅	1,34	0,32	1,18	0,85
SO ₃	3,25	-	1,75	1,06
Cl	0,11	0,33	0,74	0,65
Suma	84,56	83,66	82,44	68,50

Tab. 12: Výsledky Ramanovské mikrospektrometrie a porovnání s literárními daty a referenčními spektry z databáze RRUFF.

Analýza	Fáze	Hlavní Ramanovské pásy [cm ⁻¹]	Ramanovské pásy reference [cm ⁻¹]	RRUFF spektrum #
R1	Fayalit - olivín	902, 836, 813, 380, 289, 153	900, 840, 814, 384, 290, 155 Kolesov a Geiger (2004)	Ano #R070374-4 902, 836, 816, 371, 282, 172
R3	Sklo			ne
R5	Digenit	472	472 Cu ₂ S chalkozín Wang et al. (2003)	ne
R7	Digenit + kovelín	473	474 CuS covellin Wang et al. (2003)	ne
R9	Klinopyroxen	1004, 659, 379, 342 Větší příspěvek ferosilitu s hlavním pásem cca 990 posouvá hodnotu pásu hedenbergitu 1012 k nižším hodnotám	hedenbergit 1012, 659, 372, 333, 304 Huang et al. (2000) ferosilit 994, 659, 349, 301	hedenbergit #R070236 1012, 660, 374, 340, 306 ferosilit #R070386 991, 660, 352, 312
R18	Klinopyroxen	1010, 660, 376, 330, 312		
R12	Hematit	1322, 662, 608, 498, 409, 291, 224	1322, 657, 610, 498, 412, 293, 227 de Faria a Lopes (2007)	Ano #R050300 1321, 660, 612, 500, 411, 293, 245, 227
R17	Magnetit	674, 556, 410, 304	668, 538, 306 Shebanova a Lazor (2003)	Ano #R0609191-3 671, 553, 305
R21	Chalkopyrit	471, 350, 319, 292	353, 320, 292 Parker et al. (2008)	Ano #R050018 471, 353, 319, 290

5.3.5 Sulfidy a kovové fáze

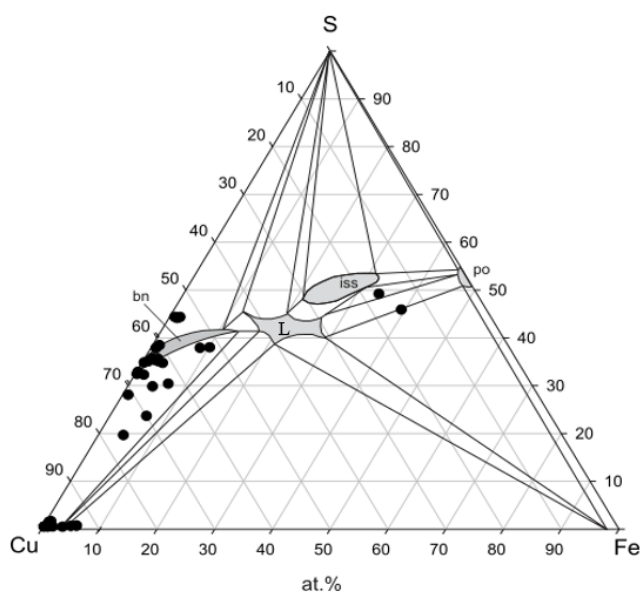
Sulfidy a kovy se ve struskách vyskytují jako hlavní metalické sloučeniny, které se likvací oddělují od silikátové taveniny. Mikrosondové analýzy byly prováděny ve větších inkluzích i v drobných kapičkách uzavřených ve skle (Obr. 12b, f, g). Mezi nejzastoupenější sulfidy ve zkoumaných vzorcích patří chalkozín, digenit a nestechiometrický bornit či covellin. Analýzy ukázaly, že velké inkluze obsahují především chalkozín, který může být obklopen atacamitovým lemem jakožto alteračním produktem. Vybrané analýzy sulfidických sloučenin a kovů jsou uvedeny v tabulce 13. Přítomnost sulfidů byla prokázána i pomocí Ramanovské mikrospektrometrie, konkrétně u digenitu (referenční spektrum: Wang et al., 2000) a chalkopyrit (referenční spektrum: Parker et al., 2008) (obr. 14; tab. 12).



Obr. 14: Ramanovská spektra sulfidických a oxidických fází ze strusek z lokality Timna.

Tab. 13: Vybrané mikrosondové analýzy sulfidů a kovových fází ze strusek z lokality Timna přepočítané na strukturní vzorce.

Fáze	Měď	Digenit	Covellin	Chalkozín	ISS	PbS + Cu	Chalkopyrit
Vzorec	Cu	Cu_9S_5	Cu_{1+x}S	Cu_2S	$\sim\text{CuFe}_2\text{S}_3$	$\text{PbS} + \text{Cu}$	CuFeS_2
Vzorek	TIM1-S4	TIM1-S1	TIM1-S8	TIM3-S23	TIM2-S20	TIM4-S40	TIM3-S23
hm. %							
Cu	98,63	77,40	70,56	79,53	23,69	35,80	33,21
Fe	0,62	1,81	0,64	0,01	40,52	1,93	31,05
Pb	0,73	0,04	0,05	1,74	0,23	52,46	0,15
S	0,60	21,81	28,62	19,52	34,12	8,08	33,27
Cl	0,01	0,03	0,06	-	0,04	0,04	-
Suma	100,59	101,10	99,93	100,81	98,59	98,31	97,69
at. %							
Cu	97,88	63,05	55,07	66,96	17,23	51,02	24,69
Fe	0,70	1,68	0,57	0,01	33,51	3,13	26,26
Pb	0,22	0,01	0,01	0,45	0,05	22,92	0,03
S	1,18	35,22	44,27	32,58	49,16	22,82	49,01
Cl	0,01	0,05	0,08	0,00	0,05	0,11	-
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
apfu							
Cu	0,98	8,95	1,24	2,06	1,05	-	1,01
Fe	0,01	0,24	0,01	0,00	2,05	-	1,07
Pb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	-	0,00
S	0,01	5,00	1,00	1,00	3,00	-	2,00



Obr. 15: Ternární diagram systému Cu-Fe-S při teplotě 800°C zobrazující chemické složení sulfidů a kovových fází ze strusek z lokality Timna (modifikováno dle Raghawana, 2006 a Tsujimury a Kitakaze, 2004). Bn – pole stability bornitu, iss – intermediate solid solution, L – tavenina (liquidus).

5.3.5 Ostatní fáze

Mimo výše popsané primární a sekundární fáze se ve zkoumaných struskách vyskytují i další sekundární minerály, jejichž složení je podrobně popsáno v tabulce 14. Nantokit patří mezi měďnaté chloridy, ve struskách se vyskytuje v nízkém zastoupení a vytváří alterační lemy a zvětrávací zóny u kovových inkluzích. Atacamit také tvoří sekundární lemy kovových inkluzí (obr. 12b, f). Jediným oxidem mědi zjištěným ve struskách je kuprit. Do tabulky byly přidány také referenční analýzy jednotlivých fází z portálu webmineral.com, které potvrzují, že se skutečně jedná o tyto fáze.

Tab. 14: Vybrané mikrosondové analýzy ostatních fází chloridů, sekundárních solí a oxidů mědi přepočtené na at. % včetně referenčních analýz podle databáze webmineral.com.

Fáze Vzorec	Nantokit CuCl	Nantokit	Nantokit	Atacamit Cu ₂ [(OH) ₃ Cl]	Atacamit	Atacamit	Kuprit Cu ₂ O	Kuprit
Vzorek	TIM2-S12	TIM3-S26	Ref.	TIM1-S9	TIM4-S42	Ref.	TIM3-S25	Ref.
hm. %								
Cu	63,39	62,69	64,19	54,50	53,79	59,51	87,47	88,82
Fe	0,93	0,20	-	2,24	2,59	-	0,19	-
Pb	0,11	-	-	0,04	0,02	-	-	-
S	0,10	0,09	-	0,15	0,02	-	0,01	-
Cl	34,82	36,09	35,81	17,41	15,11	16,60	0,13	-
O	-	-	-	-	-	22,47	-	11,18
H	-	-	-	-	-	1,42	-	-
Suma	99,34	99,07	100,00	74,35	71,54	100,00	87,79	100,00
at. %								
Cu	49,88	49,06	-	61,54	64,13	-	-	-
Fe	0,83	0,18	-	2,88	3,52	-	-	-
Pb	0,03	0,00	-	0,01	0,01	-	-	-
S	0,15	0,13	-	0,34	0,05	-	-	-
Cl	49,11	50,63	-	35,22	32,29	-	-	-
Suma	100,00	100,00	-	100,00	100,00	-	-	-

6. Diskuze

Strusky jsou odpadové materiály antropogenního původu vzniklé hutnickým procesem. Z archeologických výzkumů a provedených analýz vyplývá, že již v období doby bronzové sloužila oblast Timna jako jedno z nejstarších metalurgických center zpracovávající měď z přilehlých malachitových ložisek. Celkové chemické i mineralogické složení historických strusek je ovlivněno hlavně složením zdrojové rudy, přidávanými tavidly, druhem topiva a rychlostí ochlazování taveniny.

Obsah hlavních komponent se může znatelně lišit podle toho, kde byla struska odebrána a z jakého pochází období, jelikož hutnické řemeslo se postupem času rozvíjelo a měnilo. Vzorky zkoumané v této práci pochází všechny z pozdní doby bronzové až rané doby železné (11.-13. stol. př. n. l.). Chemické analýzy ukazují, že zkoumané strusky odpovídají reziduálním materiálům po tavně měděných rud, což dokládají zvýšené obsahy mědi ve zkoumaných vzorcích, v rozmezí 4621 až 15100 mg/kg Cu. Podobné množství zbytkové mědi obsahují i historické strusky z oblasti Rudawy Janowickie mountains v severozápadním Polsku (3030 až 13400 mg/kg Cu; Kierczak a Pietranik, 2011) nebo strusky pozdní doby bronzové z Trentina v Itálii (3500 až 15500 mg/kg Cu; Addis et al., 2016). Podle obsahu zbytkové mědi můžeme usuzovat na tehdejší relativně vysokou efektivitu tavicích procesů. Mladší strusky vykazují ještě nižší koncentrace zbytkové Cu, například strusky z 20. století ze Zambie (900 až 8900 mg/kg Cu; Vítková et al., 2010) nebo historické italské strusky (2200 až 3100 mg/kg Cu; Manasse a Melini, 2001).

Poměrně vysoké obsahy FeO (27,72 až 32,27 hm.%) převažují nad obsahem Fe₂O₃ (5,60 až 8,01 hm.%). V italských měděných struskách pocházejících z 8.-9. století př. n. l. jsou obsahy železa téměř dvakrát vyšší (průměrně 59,16 hm.% FeO a 19,13 hm.% Fe₂O₃) (Chiarantini et al., 2009). Převahu FeO nad Fe₂O₃ vykazují i středověké strusky z Příbrami (průměrně 16,16 hm.% FeO a 3,62 hm.% Fe₂O₃) (Ettler et al., 2009b). V dalších pracích naopak převažuje obsah Fe₂O₃ nad obsahem FeO, například Addis et al. (2016) (průměrně 49,16 hm.% Fe₂O₃) nebo Sáez et al. (2003) (průměrně 21,52 hm.% Fe₂O₃). Celkové zvýšené koncentrace Fe ve struskách naznačují, že do vsázky mohl být přidáván oxid železa jako tavidlo. V našich analyzovaných struskách je obsah železa poměrně nízký, proto je přidávání tavidla nepravděpodobné.

Teploty tavení jsou závislé na používané technologii. Jako palivo bylo používáno hlavně dřevěné uhlí a dmýchání probíhalo pomocí kožených měchů. Maximální teploty dosažitelné touto technologií se pohybovaly kolem 1400 °C (Bachmann, 1982). Teploty tavení strusek z oblasti Timna lze odvodit z ternárního diagramu SiO₂-CaO-FeO, kde se pohybují kolem 1300 °C, což se přibližně shoduje s hodnotami naměřenými na struskách z experimentálních taveb, například 1200 °C (Merkel, 1989), i ze vzdálenějších lokalit, například ze Španělska (1200 až 1300 °C; Sáez et al., 2003) nebo Itálie (1200 až 1400 °C; Addis et al., 2016). Přesto, že technologie tavení se od sebe lišily, hutnické procesy dosahovaly podobných teplot i srovnatelné efektivitu. Přítomnost jednotlivých fází a jejich textury závisí

zejména na rychlosti chlazení taveniny. Strusky z prehistorických hutnických procesů chladnou rychle, což dokládá drobně vykrystalizovaný olivín tvořící skeletické až podlouhlé dendritické krystaly. Při pomalejším ochlazování taveniny, které probíhá zejména uvnitř masivní strusky, dochází ke krystalizaci dalších fází jako jsou spinely (často čtvercového průřezu), lépe omezené krystaly olivínu, pyroxeny a sklo vyplňující zbylé prostory.

Podle Bachmanna (1982) by se index viskozity měl u historických metalurgických strusek průměrně pohybovat v rozmezí hodnot 0,5 až 1,0. Strusky z Timny vykazují relativně vysoké indexy viskozity (0,96 až 1,04), tím pádem byly méně viskózní, což zvyšovalo efektivitu procesu separace mědi. Ještě vyšší indexy viskozity byly dokumentovány například u italských historických strusek z metalurgie Cu (až 1,35; Manasse a Melini, 2002; až 1,7; Addis et al., 2003). Vyšší hodnoty indexu viskozity u těchto strusek mohly být způsobeny například řízeným přidáváním CaO do vsázky. S vyššími obsahy CaO však stoupá i potřebná teplota tavení. Obsahy CaO v odebraných vzorcích strusek z lokality Timna se pohybují v rozmezí 8,44 – 8,97 hm.%. Zatímco strusky z Itálie ukazují až 13,5 hm.% CaO (např. Manasse a Melini, 2002). Nižší obsahy CaO u zkoumaných vzorků z lokality Timna naznačují, že k řízenému přidávání sloučenin Ca do vsázky pravděpodobně nedocházelo.

7. Závěr

V této práci byly zkoumány prehistorické měděné strusky z hutnické činnosti v oblasti Timna v Izraeli datované do 11.-13. století př. n. l. Kombinací analytických metod (optické a skenovací mikroskopie, rentgenové difrakční analýzy, elektronové mikroanalýzy a Ramanovské mikrospektrometrie) bylo stanoveno chemické a mineralogické složení za účelem přesnější specifikace podmínek hutního procesu. Výsledky ukázaly, že z mineralogického hlediska jsou zkoumané strusky složeny především ze silikátů řady olivínu a klinopyroxenu, skla a v menším množství z oxidů spinelového typu. Některé fáze jako křemen lze na základě mikroskopického pozorování považovat za neroztavené zbytky z původní hlušiny. Sulfidy jsou zastoupeny hlavně digenitem, chalkozínem a covellinem. Častá je také kovová měď tvořící inkluze v silikátové matici. Řada alteračních produktů (oxidy Fe, atacamit, nantokit, kuprit) ukazují na intenzivní zvětrávací procesy na dané lokalitě. Teplota tavení strusek se podle ternárního diagramu $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ pohybovala v blízkosti 1300 °C. Proces krystalizace a solidifikace probíhal u strusek velmi rychle, jak ukazují skeletické tvary krystalů a přítomnost skla. Koncentrace Cu ve struskách (4621 až 15100 mg/ kg) i relativně vysoké indexy viskozity dokumentující nízkou viskozitu struskové taveniny ukazují na vysokou efektivitu procesů starověké metalurgie na této lokalitě.

Použitá literatura

- Addis A., Angelini I., Nimis P., Artioli G., 2016. Late Bronze Age copper smelting slags from Luserna (Trentino, Italy): Interpretation of the metallurgical process. *Archaeometry*, 58, 96-114.
- Agricola, G., 1556. Dvanáct knih o hornictví a hutnictví, překlad B. Ježka a J. Hummela, Praha 1933
- Bamberger M., Wincierz P., Bachmann H.G., Rothenberg B., 1986. Archaeological evidence at Timna and experimental approach. *Metall*, 40, 1166-1174.
- Bachmann H.G. 1982. The identification of slags from archaeological sites in situ of archaeology, occasional publication No.6, University of London, UK.
- Ben-Yosef E., Tauxe L., Levy T.E.. 2010. Archaeomagnetic dating of copper smelting site F2 in the Timna Valley (Israel) and its implications for the modelling of ancient technological developments. *Archaeometry*, 52, 1110-21.
- Ben-Yosef E., Tauxe L., Ron H., Agnon A., Avner U., Najjar M., Levy T.E. 2008. A new approach for geomagnetic archaeointensity research: Insights on ancient metallurgy in the southern Levant. *J. Arch. Sci.*, 35, 2863-2879.
- Ben-Yosef E., Ron H., Tauxe L., Agnon A., Genevey A., Levy, T.E. Avner U., Najjar M., 2008. Application of copper slag in geomagnetic archaeointensity research, *J. Geophys. Res.*, 113, (B08101).
- Ben-Yosef E., Gidding A., Tauxe L., Davidovich U., Najjar M., Levy T. E., 2016. Early Bronze Age copper production systems in the northern Arabah Valley: new insights from archaeomagnetic study of slag deposits in Jordan and Israel. *J. Arch. Sci.*, 72, 71-84.
- Beránek M., Šebková J., Pendlík M., 1984. Technologie kovových materiálů. SNTL Praha, 330 str.
- Chopelas A., 1991. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Am. Mineral.*, 76, 1101-1109.
- de Faria D.L.A., Lopes F.N., 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?. *Vib. Spectrosc.*, 45, 117-121.
- Donaldson C.H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 57, 187-195.
- Droop G.T.R., 1987. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, 51, 431-435.
- Ettler V., 2000. Etude du potentiel polluant de rejets anciens et actuels de la métallurgie du plomb dans le district de Příbram. *Doktorská práce*, Orléans, 304 str., 20 příl.
- Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2009a. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.*, 24, 1-15.
- Ettler V., Červinka R., Johan Z., 2009b. Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): Towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry*, 51, 987-1007.
- Georgakopoulou M., Bassiakos Y., Philaniotou O., 2011. Seriphos surfaces: A study of copper slag heaps and copper sources in the context of Early Bronze Age Aegean metal production. *Archaeometry*, 53, 123-145.
- Hauptmann A., 2007. The archaeometallurgy of copper: Evidence from Faynan, Jordan. Springer Berlin, 308 str.
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.A., 2000. Raman spectroscopic characteristic of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *Am. Mineral.*, 85, 473-479.

- Chiarantini I., Benvenuti M., Costagliola P., Fedi M.E., Guideri S., Romualdi A., 2009. Copper production at Baratti (Populonia, southern Tuscany) in the early Etruscan period (9th–8th centuries BC). *J. Arch. Sci.*, 36, 1626-1636.
- International Center for Diffraction Data ICDD, databáze PDF-2 2002.
- Kierczak J., Pietranik A., 2011. Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie mountains, southwestern Poland. *Can. Mineral.*, 49:1029-1044.
- Kolesov B.A., Geiger C.A., 2004. A Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivines. *Phys. Chem. Min.*, 31: 142-154.
- Krawczyk E., Keesmann I., 1988. Ergänzende Untersuchungen zur Kupfermetallurgie von Timna im Wadi Arabah, Israel. *Jb Röm German Zentralmuseum*, 35, 516-522
- Krismer M., Töchterle U., Goldenberg G., Tropper P., Vavtar F., 2013. Mineralogical and petrological investigations of Early Bronze Age copper-smelting remains from the Kiechlberg (Tyrol, Austria). *Archaeometry*, 55, 923-945.
- Kuijpers M.H.G., 2013. The sound of fire, taste of copper, feel of bronze, and colours of the cast: sensory aspects of metalworking technology. In M.-L. S. Sørensen & K. Rebay-Salisbury, *Embodied knowledge: Historical perspectives on belief and technology*, 137–150. Oxbow Books, Oxford, UK.
- Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N., 2015. The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T. Armbruster & R.M. Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 (http://rruff.info/about/about_general.php).
- Manasse A., Mellini M., 2002. Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites Tuscany, Italy. *J. Cult. Herit.*, 3, 187-198.
- Manasse A., Mellini M., Viti C., 2001. The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marittima, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 13, 949-960.
- McCall J.L., Buchheit R.D., 1971. Metallographic studies of archeological metal artifacts from South Arabia. *Metallography*, 4, 189-207.
- Merkel J., 1989. Experience with refractories in reconstruction copper smelting – Archaeometallurgical evidence from Timna, Israel. In *Cross-craft and cross-cultural interactions in ceramics*. McGovern, P.E., Notis, M.D., Kingery W.D. (eds), *Ceramics and civilization*, 4, 217-234.
- Osborn E.F., Muan A., 1960. Phase equilibrium diagrams in oxide systems. American ceramic society and E. Orton. Jr. ceramic foundation, Columbus, OH, USA.
- Parker G. K., Woods R., Hope G.A., 2008. Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloid. Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 318, 160-168.
- Peters I., Tauxe L., Ben-Yosef E., 2018. Archaeomagnetic dating of pyrometallurgical contexts: A case study for copper smelting sites in the Central Timna Valley, Israel. *Archaeometry* 60, 554-570.
- Petrík J., Mihok Ľ., 2007. História hutníctva. Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Košice, 120 str.
- Raghvan V., 2006. Cu-Fe-S (copper-iron-sulfur). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 27, 290-291.
- Sáez R., Nocete F., Nieto M., Capitán Á., Rovira S., 2003. The extractive metalurgy of copper from Cabezo juré, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dated to the third millenium B.C.. *Can. Mineral.*, 41, 627-638.
- Shebanova O.N., Lazor P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.*, 174, 424-430.

Tsujimura T., Kitakaze A., 2004. New phase relations in the Cu-Fe-S system at 800°C: constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *Neues Jahrb. Mineral.-Mon.hefte*, 2004, 433-444.

Vítková M., Ettler V., Johan Z., Kříbek B., Šebek O., Mihaljevič M., 2010. Primary and secondary phases in copper -cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia. *Mineral. Mag.* 74, 581-600.

Wang S.Y., Wang W., Lu Z.H., 2003. Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS ($x=1, 2$) thin films. *Mat. Sci. Eng.:B103*, 184-188.

Weisgerber G., 2006. The mineral wealth of ancient Arabia and its use I: Copper mining and smelting at Feinan and Timna – Comparison and evaluation of techniques, production and strategies. *Arab. Arch. Epig.*, 17, 1-30.

Zwicker U., Rollig H., Grembler E., 1975. Investigation of copper slag samples found at two ancient smelting places at Timna (Negeb). *Metall* 29, 1193-1197.